

Numéro d'ordre : 3582

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Par

Guillaume VANHOVE
Ingénieur HEI

OXYDATION, CO-OXYDATION ET AUTO-INFLAMMATION À
BASSES TEMPÉRATURES D'ALCÈNES ET AROMATIQUES TYPES.
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES INTERACTIONS
AU SEIN D'UN CARBURANT-MODÈLE

Soutenue le 13 décembre 2004 devant le jury composé de :

M. P. DAGAUT	Rapporteur	Directeur de Recherches CNRS
Mme F. BATTIN-LECLERC	Rapporteur	Chargée de Recherches CNRS
Mme B. HEYBERGER	Examineur	Ingénieur Total
M. J. F. PAUWELS	Examineur	Professeur à l'Université de Lille
Mme G. PENGLOAN	Examineur	Ingénieur PSA
M. P. ROTH	Membre invité	Professeur à l'Université de Duisburg
M. R. MINETTI	Directeur de thèse	Professeur à l'Université d'Artois

*A mon père,
Passer ses mercredis dans un labo de génie chimique à 8 ans ça laisse des traces.*

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A – UMR 8522) à Villeneuve d'Ascq, au sein de l'équipe « Cinétique chimique et combustion dans les moteurs automobiles » dirigée par M. Rodolphe Minetti. Celui-ci se doit d'être remercié pour avoir dirigé ces travaux pendant trois ans de façon profondément humaine et bilatérale, mais aussi pour les échanges passionnés et passionnants qui ont jalonné cette thèse, car par ces deux aspects il m'a beaucoup appris.

Je souhaiterais de même remercier les membres du jury qui a jugé ces travaux :

Il convient tout d'abord de remercier Philippe Dagaut, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs à Orléans, et Frédérique Battin-Leclerc, Chargée de Recherches CNRS au Département de Chimie Physique des Réactions à Nancy, pour avoir accepté de juger ces travaux, ainsi que pour leurs remarques et critiques encourageantes.

Mmes Gaëlle Pengloan, Ingénieur de Recherches à PSA, et Barbara Heyberger, Ingénieur de Recherches à Total doivent aussi être remerciées pour avoir suivi ces travaux du point de vue de l'industriel.

Je tiens également à remercier M. Jean-François Pauwels, professeur à l'Université de Lille 1 et directeur du laboratoire Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, pour avoir accepté de présider ce jury, ainsi que pour sa convivialité, ses conseils avisés, et le discernement avec lequel il gère le laboratoire.

Les personnels techniques du PC2A actuels et anciens méritent d'être remerciés pour leur assistance (qu'elle soit technique ou non) comme pour l'atmosphère qu'ils instillent ou ont instillés au laboratoire : Christiane Baillet, Patrick Bartier, Richard Bertaux, Pascal Demaux, Sylvie Gosselin, Béatrice Lecrenier, Jean-Jacques Ledée, Mariska Lemenu, Bernard Lhoyez, Gabriel Maille, Valérie Vilain. Je souhaiterais aussi remercier Michel Clément, mécanicien du Laboratoire de Catalyse de Lille, pour avoir apporté une assistance mécanique salvatrice en des temps où elle était hautement requise.

Ces travaux n'auraient probablement pas pu voir le jour sans la compagnie de certaines personnes du laboratoire, telles que Laure Pillier, Gautier Petit, Gontrand Leysens et Isabelle Caplain, Antoine Thiriez, Coralie Schoemaeker, Xavier Mercier et Ahmed Saylam, qui par la diversité de leurs horizons et leur ouverture d'esprit m'ont beaucoup apporté tout au long de cette rognudju*!ð\$®§ de thèse (de cocotte en papier). Puisse cette amitié persister au delà de ces trois ans.

Au-delà des personnels du PC2A, je tiens à remercier les personnes suivantes, qui bien qu'elles n'aient rien ou très peu à voir avec la chimie de la combustion, ont inspiré ou facilité la réussite de ces travaux, en jouant sur le moral de leur auteur : Matthieu et Sabine, Jip, Ijeoma, et Céline, Thomas, Dub et Emilie, Greg et Marine, les fameux frères Poulaingher, Loïc et Julie, Laurent, Vincent, None et toute l'équipe du IO7, Fred et l'Amul Solo, Alain, ainsi qu'une longue liste d'individus qui ont tous eu leur importance mais qu'il serait malheureusement trop long de citer en intégralité, et qui je l'espère se reconnaîtront dans ces lignes.

Je souhaiterais enfin terminer en remerciant ma famille. Les deux dernières années ont été éprouvantes, mais il a été rassurant pour chacun dans ces instants de savoir qu'il avait quelqu'un avec qui se serrer les coudes. Espérons que cela reste ainsi.

Ces travaux ont été cofinancés dans le cadre d'une Bourse pour Docteur-Ingénieur par le CNRS et Total France.

TABLE DES MATIERES

Introduction	2
---------------------	----------

Chapitre I : Chimie et combustion dans les moteurs	7
---	----------

I. Cliquetis et auto-inflammation	8
a) Origine du cliquetis	8
b) Paramètres du cliquetis	9
c) Indices d'octane	9
d) Indices d'octane en mélange	11
II. Formation de polluants	12
a) Origine des hydrocarbures imbrûlés	12
b) Normes d'émissions des véhicules neufs	12
c) Progrès et perspectives	13
III. La technologie Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI)	14
a) Quel intérêt pour une nouvelle technologie moteur ?	14
b) Le principe de la technologie HCCI	15
c) Choix technologiques	16
<i>Références bibliographiques</i>	<i>18</i>

Chapitre II : Etude bibliographique des travaux antérieurs...	20
--	-----------

Introduction	21
I. Etudes des alcènes	22
a) Etudes en réacteurs statiques	22
b) Autres études expérimentales et de modélisation	26
c) Etudes cinétiques fondamentales	31
II. Etudes de mélanges	32
a) Mélanges à base d'alcènes	32
b) Mélanges avec un aromatique	33
c) Mélanges avec un alcène	36
III. Réactivité de radicaux stabilisés	38
Conclusions	41
<i>Références bibliographiques</i>	<i>42</i>

Chapitre III : Dispositif expérimental utilisé : la machine à compression rapide	50
---	-----------

I. Historique des Machines à Compression Rapide	51
II. Description de la Machine à Compression Rapide	53
a) Configuration de la machine	53

b) Amortisseur hydraulique	55
c) Acquisition des signaux	56
d) Préparation des mélanges	56
III) La chaîne d'analyse	57
a) Le système de prélèvement	57
b) Identification des intermédiaires réactionnels	59
c) Dosage des intermédiaires réactionnels	60
IV) Grandeurs expérimentales déterminées	60
a) La température	60
b) Les délais d'inflammation	64
c) Les concentrations de produits	64
d) Dosage du formaldéhyde	65
V) Validation des mesures et fiabilité	66
a) Fiabilité des mesures de délais	66
b) Fiabilité des mesures quantitatives	69
<i>Conclusions</i>	<i>71</i>
<i>Références Bibliographiques</i>	<i>72</i>

Chapitre IV : Oxydation et auto-inflammation de basse température des hexènes 76

<i>Introduction</i>	<i>77</i>
I. Réactivité et auto-inflammation des hexènes	78
a) Auto-inflammation du 1-hexène	78
b) Auto-inflammation du 2-hexène	79
c) Auto-inflammation du 3-hexène	81
d) Comparaison de la réactivité des trois hexènes	83
e) Indices d'octane	84
II. Produits intermédiaires et schéma d'oxydation des hexènes	85
a) Produits d'oxydation du 1-hexène	85
b) Produits d'oxydation du 2-hexène	87
c) Produits d'oxydation du 3-hexène	89
d) Chemins d'oxydation principaux des alcènes à longue chaîne	91
e) Application aux hexènes	95
III. Evolution et distribution des produits des hexènes	98
a) Evolution des concentrations pendant le délai d'auto-inflammation du 1-hexène	98
b) Influence de la position de la double liaison sur la formation de produits	101
c) Phénoménologies comparées et voies réactionnelles	103
<i>Conclusions</i>	<i>105</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>107</i>

Chapitre V : Oxydation et auto-inflammation de mélanges binaires 112

<i>Introduction</i>	<i>113</i>
Préambule : Réactivité de l'iso-octane et du toluène purs	114
a) L'iso-octane	114

b) Le toluène	116
I. Etude du mélange iso-octane/toluène 65/35	118
a) Positionnement de la réactivité du mélange 65/35	118
b) Auto-inflammation du mélange iso-octane/toluène 65/35	119
c) Comparaisons entre le mélange et les hydrocarbures isolés	121
d) Comparaison avec un partenaire plus réactif : le mélange n-heptane/toluène 50/50	123
e) Analyse des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène 65/35	125
f) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène 65/35	129
II. Etude du mélange iso-octane/I-hexène 82/18	130
a) Auto-inflammation du mélange iso-octane/I-hexène 82/18	130
b) Comparaison de la réactivité du mélange avec celles des hydrocarbures isolés	132
c) Identification des intermédiaires réactionnels d'oxydation du mélange iso-octane/I-hexène 82/18	133
d) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange iso-octane/I-hexène 82/18	136
III. Etude du mélange toluène/I-hexène 70/30	138
a) Auto-inflammation du mélange toluène/I-hexène 70/30	138
b) Comparaison de la réactivité du mélange avec celles des hydrocarbures isolés	140
e) Analyse des produits d'oxydation du mélange toluène/I-hexène 70/30	141
d) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange toluène/I-hexène 70/30	144
<i>Conclusions</i>	147
<i>Références bibliographiques</i>	149
Chapitre VI : Oxydation et auto-inflammation d'un carburant-modèle	151
<i>Introduction</i>	152
I. Auto-inflammation du carburant-modèle	154
a) Phénoménologie de l'auto-inflammation	154
b) Délais d'auto-inflammation	155
c) Comparaison des délais d'auto-inflammation du carburant-modèle avec ceux des hydrocarbures initiaux	156
II. Produits intermédiaires et voies d'oxydation du carburant-modèle	157
III. Distribution des produits d'oxydation du carburant-modèle	160
<i>Conclusions</i>	162
<i>Références bibliographiques</i>	163
Conclusions	165
Annexe : Mise au point d'une base de données sur les propriétés de combustion...	169
I. Intérêt de la base de données	170
II. Structure et conception de la base de données	170

III. Informations disponibles dans la base de données	171
a) Les délais d'auto-inflammation	172
b) Les produits d'oxydation formés, et leurs quantités	172
c) Les vitesses de propagation de flamme	173
d) Les données de modélisation	173
IV. Perspectives de développement	174

INTRODUCTION

La thèse présentée ci-après fait partie d'un programme de recherche plus général qui avait été mis en place et développé depuis une dizaine d'années à Lille. Ce programme avait comme objectif premier d'étudier à haute pression le comportement des hydrocarbures et la chimie d'oxydation qui précède l'inflammation. Les données de la littérature étaient anciennes et, pour la plupart, relatives à des pressions subatmosphériques. Elles avaient besoin d'être réactualisées et étendues aux pressions élevées. A la même époque, le développement rapide des moyens informatiques de calculs permettait de construire des modèles cinétiques d'oxydation et de combustion beaucoup plus réalistes que par le passé. Ces modèles qui étaient destinés à simuler l'oxydation et la combustion des hydrocarbures furent d'abord appliqués aux flammes avec quelques succès. Cette chimie de flamme, déjà complexe, est considérée comme une *chimie de haute température* dans laquelle la combustion est dominée par la réaction de ramification $H + O_2 \rightarrow OH + O$. La température des flammes est suffisamment élevée pour détruire la structure spatiale de l'hydrocarbure initial. Dès lors, les modèles cinétiques s'en trouvent allégés. En revanche, le développement des modèles thermochimiques détaillés de l'oxydation qui précède l'auto-inflammation par compression homogène se sont heurtés dès le début à de grandes difficultés en raison de la multiplicités des voies réactionnelles d'oxydation dont la vitesse dépend sensiblement de la structure spatiale de la molécule. Cette chimie dite de *basse température* avait besoin d'être mieux connue. Les bases de données expérimentales à haute pression étaient tout à fait insuffisantes pour constituer une référence fiable de calibrage et de validation pour les modèles. Un outil nouveau devait être créé pour palier à ces insuffisances : la machine à compression rapide.

Les observations de W. H. Perkin publiées en 1882 avaient déjà mis en évidence une complexité de la chimie de basse température qui se manifeste par l'apparition de *flammes froides*. Les études ultérieures à basse pression avaient montré que ces flammes froides étaient parfois périodiques et associées à un comportement non-Arrhenius connu sous le nom de *coefficient négatif de température*. Les études à haute pression prirent du retard, notamment à cause des difficultés pratiques de construction d'une machine à compression suffisamment rapide, sans huile, sans rebond, permettant de mesurer la vitesse de la compression, la pression dans la chambre de

compression et les *délais d'auto-inflammation*. On y reconnut la complexité de la chimie de basse température par l'occurrence d'une *auto-inflammation en deux stades*.

Une machine à compression rapide originale fut construite à Lille en 1988 avec des accessoires nouveaux et performants permettant l'analyse détaillée du milieu réactionnel pendant le délai d'auto-inflammation. Cet équipement avait l'avantage de produire un milieu réactionnel qui, comme dans un moteur, avait été comprimé rapidement et amené ainsi à des températures comprises entre 600 et 1000 K, domaine correspondant aux *end-gas* et aux parois froides des chambres de combustion des moteurs alternatifs. Le grand avantage par rapport à un moteur entraîné est qu'ici le volume est rigoureusement constant après la compression. Les vitesses de réactions ne sont plus modifiées par la descente du piston. L'interprétation des phénomènes cinétiques en est grandement facilitée. Très tôt, l'initiative du laboratoire de Lille fut soutenue par plusieurs compagnies pétrolières et automobiles.

Si la machine à compression rapide a l'avantage de se rapprocher des moteurs, elle a un inconvénient par rapport à d'autres systèmes comme le réacteur parfaitement agité ou le moteur entraîné : les conditions de mesure sont instationnaires et le milieu n'est en réaction que pendant quelques dizaines de millisecondes. La pression peut bien être mesurée avec une fréquence et une précision suffisante, mais pas la température. Dégager des informations détaillées sur la chimie de pré-inflammation pendant un temps aussi court n'est pas chose facile. Aussi, dans ce travail, avons nous tenu à présenter en détail les limites et les précisions des mesures.

Au laboratoire, une fois la machine construite et ses caractéristiques dynamiques mesurées, une méthodologie adaptée aux études cinétiques fut élaborée. Pour chaque hydrocarbure, on mesura les délais d'auto-inflammation en faisant varier la charge initiale pour balayer un large domaine de pression. Ce domaine est limité aux basses pressions par la réactivité intrinsèque du mélange qui, si elle est trop faible, ne conduit plus à l'auto-inflammation et par la résistance mécanique de la machine qui limite la charge comprimée à une vingtaine de bar. La température est également variée entre 600 et 950 K, soit en changeant la température initiale du cylindre, soit en modifiant la capacité calorifique des gaz inertes. A partir des *profils de pression* pendant et après la compression et à partir des mesures de délais, la *phénoménologie de l'auto-inflammation* est reconnue : en un ou deux stades, avec ou sans flamme froide et coefficient négatif de température associé. Cette phénoménologie particulière, si elle reflète bien la complexité de

la réaction chimique, ne donne pas de renseignement sur les voies réactionnelles. Celles-ci seront obtenues par d'autres expériences dans lesquelles le délai d'auto-inflammation est brusquement interrompu à des temps variables et le mélange gazeux soumis à des analyses qualitatives et quantitatives détaillées. Ces analyses longues et difficiles révèlent des fluctuations de compression à compression et sont multipliées jusqu'à obtenir une cohérence interne des résultats, cohérence qui se manifeste sous la forme de *profils de produits* plus ou moins parallèles et compatibles avec les profils de pression et les bilans carbone. A partir des résultats analytiques et d'une étude bibliographique, des *schémas réactionnels* sont construits et les voies principales de réactions sont identifiées. Au fil des années, une base de données a été constituée pour certains hydrocarbures constitutifs des carburants pour moteur à allumage commandés : 3 paraffines, 3 isoparaffines, 1 oléfine, 3 naphènes et 11 aromatiques. Une première démarche de ce travail de thèse fut de construire une base données générale facilement accessible et extensible. Sa structure est en annexe. Cette base de données avait deux insuffisances : (1) Une seule oléfine avait été examinée, le 1-pentène, dans le but unique de la comparer à la paraffine conjuguée, le n-pentane, (2) Tous les hydrocarbures étudiés avaient été pris isolément. Ainsi, le toluène n'avait pu être étudié complètement parce qu'il s'était montré particulièrement résistant à l'auto-inflammation et la question restait ouverte de savoir si, en présence d'un hydrocarbure plus réactif que lui, il pouvait subir une co-oxydation et contribuer à l'auto-inflammation. La question est d'autant plus pertinente que le toluène est tantôt considéré comme un inhibiteur puisqu'il forme facilement le radical benzyle peu actif, tantôt comme activateur puisqu'il possède trois atomes d'hydrogène labiles et puisqu'il peut donner lieu à la formation d'agent de ramification dégénéré par terminaison croisée entre le radical benzyle et le radical hydroperoxyde. Le cas des oléfines est encore moins bien connu. Les travaux de modélisation de nos prédécesseurs ont mis en évidence que l'auto-inflammation du cyclohexène pouvait mettre en jeu une succession de décompositions d'agents de ramification dégénérée. En mélanges, toluène et oléfines génèrent des radicaux stabilisés par résonance et on ne sait si ces radicaux peu actifs subissent des recombinaisons croisées.

Dans ce travail, l'étude des oléfines a été reprise avec plus de détails. Le 1-hexène a été choisi comme molécule représentative et sa réactivité comparée aux 2- et 3-hexènes afin d'évaluer l'importance de la position de la double liaison sur ses propriétés thermocinétiques. Ensuite le comportement du 1-hexène a été examiné en co-oxydation avec l'iso-octane et avec le toluène.

L'étude de la réactivité de basse température du toluène en co-oxydation avec l'iso-octane et le n-heptane a également été menée en suivant la même méthodologie.

Ces divers mélanges binaires ne peuvent prétendre représenter un carburant réel, même s'ils sont le siège d'interactions croisées entre partenaires. L'utilisation de carburants de référence européens n'est pas plus favorable à cause de la variabilité de leur composition. Seul un carburant-modèle *surrogate fuel* composé de représentants définis et en quantité fixes des familles constitutives peut être utilisé pour des études de laboratoire reproductibles et cohérentes. Nous avons donc appliqué notre méthode à un mélange ternaire constitué d'iso-octane représentant des isoparaffines, de 1-hexène représentant des oléfines et de toluène représentant des aromatiques dans des proportions fixes peu éloignées des proportions moyennes des familles correspondantes dans les carburants commerciaux.

L'ensemble de ce travail n'est qu'une partie de l'action de recherche concertée entre les sociétés Total et Peugeot PSA, et trois laboratoires du CNRS : le DCPR de Nancy, le LCSR d'Orléans et le PC2A de Lille. Les résultats obtenus ici seront à mettre en parallèle avec les résultats obtenus par nos partenaires dans d'autres réacteurs, tube à choc et réacteur agité par jet gazeux, puis confrontés avec des résultats de simulation d'un générateur automatique de mécanismes avant d'aboutir à une interprétation plus générale de la formation des polluants automobiles à partir d'un carburant-modèle.

CHAPITRE I

CHIMIE ET COMBUSTION DANS LES MOTEURS

I. Cliquetis et auto-inflammation	8
a) Origine du cliquetis	8
b) Paramètres du cliquetis	9
c) Indices d'octane	9
d) Indices d'octane en mélange	11
II. Formation de polluants	12
a) Origine des hydrocarbures imbrûlés	12
b) Normes d'émissions des véhicules neufs	12
c) Progrès et perspectives	13
III. La technologie Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI)	14
a) Quel intérêt pour une nouvelle technologie moteur ?	14
b) Le principe de la technologie HCCI	15
c) Choix technologiques	16
<i>Références bibliographiques</i>	<i>18</i>

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans un contexte à la croisée de trois préoccupations actuelles concernant le fonctionnement et les performances des moteurs : le phénomène de cliquetis et la formation d'hydrocarbures imbrûlés dans les moteurs à allumage commandé, ainsi que le développement d'une nouvelle technologie moteur : la technologie Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI). Les trois aspects seront exposés brièvement dans ce chapitre afin de faciliter l'application des résultats présentés dans les chapitres suivants à l'interprétation des phénomènes concrets.

I. CLIQUETIS ET AUTO-INFLAMMATION

a) Origine du cliquetis

Le cliquetis est un phénomène qui a été observé pour la première fois lorsque, pour des questions de rendement, les taux de compression des moteurs à allumage commandé ont été augmentés. Il se manifeste par un bruit métallique dû à des oscillations de pression détonantes à l'intérieur du cylindre. Lorsque la bougie provoque l'étincelle, le mélange air + essence déjà préchauffé par la compression s'enflamme, et un front de flamme se développe. En conséquence, la température et la pression des gaz non encore brûlés augmentent, et ceux-ci sont susceptibles de s'auto-enflammer (figure I.1).

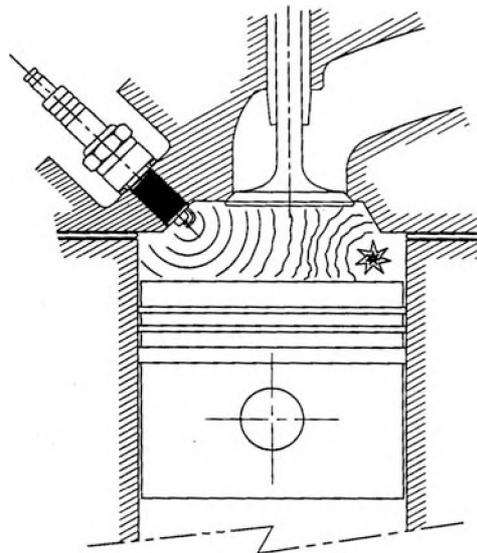


Figure I.1 : Auto-inflammation des gaz frais responsable du cliquetis dans les moteurs à allumage commandé [1].

Cette auto-inflammation peut générer des oscillations de pression importantes susceptibles d'endommager le moteur à long terme (figure I.2), tout en entraînant une perte de puissance.



Figure I.2 : Exemple de piston endommagé par le cliquetis [2].

b) Paramètres du cliquetis

Le cliquetis a vite été identifié comme un phénomène dépendant des paramètres suivant :

Le taux de compression, et par extension les températures et pressions au point mort haut. Plus le taux de compression est élevé, plus les conditions de température et pression seront élevées, et plus l'auto-inflammation a de chances de se produire.

Le temps d'allumage. Plus l'avance à l'allumage est importante, plus la chimie d'auto-inflammation responsable du cliquetis a le temps de se développer.

La nature chimique du carburant utilisé. Ce facteur a nécessité de développer des méthodes de diagnostic permettant de discerner quels composés ont une propension importante à provoquer le cliquetis. Ces méthodes seront maintenant développées.

c) Indices d'octane

Cette méthode normalisée a été créée en 1928 par le Cooperative Fuel Research Committee. Celle-ci est basée sur l'occurrence du cliquetis dans un moteur entraîné à taux de compression variable appelé moteur CFR (pour Cooperative Fuel Research). Ces moteurs à taux de compression variable ont été conçus dans ce but. Des photos du premier moteur CFR construit en 1929 sont présentées à la figure I.3.

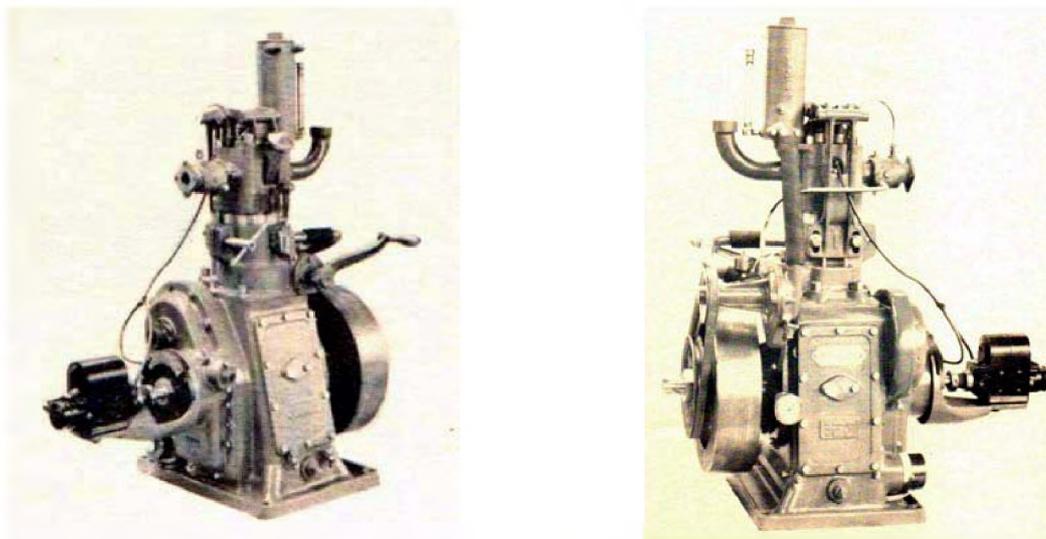


Figure I.3 : Moteur CFR utilisé pour la détermination d'indices d'octane [3].

La détermination des indices d'octane d'un carburant repose sur la mesure du CCR (Critical Compression Ratio) de ce carburant. Le CCR désigne le taux de compression critique à partir duquel l'auto-inflammation a lieu en moteur CFR dans des conditions fixes. Ce CCR est ensuite comparé à celui de mélanges iso-octane/n-heptane de compositions variables. L'iso-octane est la référence de l'indice d'octane 100, et le n-heptane de l'indice d'octane 0. L'indice d'octane d'un carburant est égal à la proportion d'iso-octane en % du mélange iso-octane/n-heptane qui a le même CCR que ce carburant. Pour les indices d'octane supérieurs à 100, on se base sur une échelle différente définie à l'aide de mélanges iso-octane/tétraéthyle de plomb. Deux méthodes de mesure de l'indice d'octane sont couramment utilisées, la méthode recherche et la méthode moteur, correspondant à des conditions plus ou moins sévères de fonctionnement du moteur. Les différences entre ces deux méthodes sont reprises au tableau I.I.

	Méthode Recherche (RON)	Méthode Moteur (MON)
Régime du moteur (tr/min)	600	900
Température de l'air à l'admission	Définie en fonction de la pression atmosphérique	38 °C
Température du mélange à l'admission	Non fixée	149 °C
Température du réfrigérant	38 °C	38 °C
Avance à l'allumage (degrés avant le point mort haut)	13	Définie en fonction du taux de compression

Tableau I.I : Spécifications des méthodes de mesure d'indice d'octane recherche et moteur [1].

On définit la sensibilité à l'indice d'octane comme la différence RON – MON. Les mesures d'indice d'octane effectuées sur des composés purs ont permis de déduire certaines règles en ce qui concerne la relation structure/propension à l'auto-inflammation [4] :

Les alcanes linéaires à chaîne longue sont très réactifs, et s'auto-enflamment facilement. Plus la chaîne est longue, plus l'alcane est réactif. Les alcanes à chaîne ramifiée sont plus résistants, et plus la chaîne est ramifiée, plus l'alcane est résistant. Les alcanes ont une faible sensibilité.

Les alcènes sont en général moins réactifs que leur alcane conjugué. De même que pour les alcanes, plus la chaîne est longue, et plus l'hydrocarbure est réactif. Les alcènes sont des hydrocarbures qui ont généralement une sensibilité importante.

Les aromatiques sont très résistants à l'auto-inflammation. Ils ont des indices d'octane élevés, en particulier lorsque leur chaîne latérale est courte. Lorsque leur chaîne est plus longue ils ont des indices d'octane plus faibles.

Les oxygénés (alcools et éthers) sont eux aussi très résistants.

d) Indices d'octane en mélange

Les carburants commerciaux sont des milieux complexes issus d'une ressource naturelle. Afin de juger de la propension d'un hydrocarbure à provoquer le cliquetis, il convient d'examiner le comportement de cet hydrocarbure en mélange. C'est dans ce but qu'ont été utilisés les Blending Octane Number (BON), ou indices d'octane en mélange. Ils sont mesurés à l'aide d'un mélange composé de 20% de l'hydrocarbure étudié et de 80% d'un mélange iso-octane/n-heptane 60/40 (fractions volumiques liquides). L'indice d'octane du mélange est ensuite ramené à l'hydrocarbure étudié par une loi linéaire. Il a ainsi été observé que les oléfines et les oxygénés présentent des valeurs d'indices d'octane élevées en mélange.

Les mesures en machine à compression rapide peuvent aussi fournir des informations utiles sur l'auto-inflammation homogène de basses températures des hydrocarbures. Elles permettent de plus de travailler avec un volume constant, ce qui permet d'en apprendre plus sur la cinétique chimique des réactions qui mènent à l'auto-inflammation. Enfin, elles ne sont pas liées à une référence de réactivité comme les valeurs d'indice d'octane. Elles sont donc un bon compromis entre les mesures en moteur CFR et des études cinétiques plus fondamentales de laboratoire.

II. FORMATION DE POLLUANTS

a) Origine des hydrocarbures imbrûlés

D'autres phénomènes de combustion anormale sont susceptibles de se produire à l'intérieur du cylindre. En effet, la flamme déclenchée par la bougie n'atteint pas l'intégralité du moteur. Dans certains volumes morts recensés à la figure 1.4, la température n'est pas aussi élevée que dans la flamme.

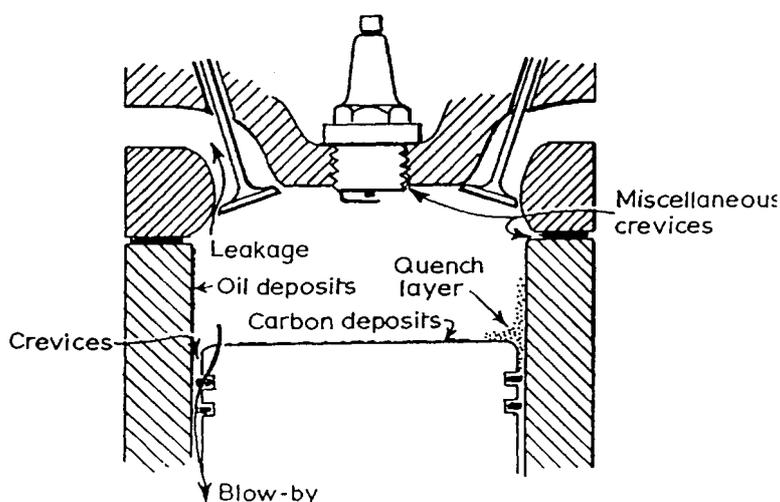


Figure 1.4 : Zones « froides » des moteurs susceptibles d'abriter la formation d'hydrocarbures imbrûlés [5].

Le carburant qui se trouve dans ces zones plus froides subit une oxydation plus ménagée, qui n'aboutit pas à la conversion totale en dioxyde de carbone et en eau. Les produits de cette combustion incomplète se retrouveront en sortie d'échappement, et sont des polluants atmosphériques, ou encore des produits susceptibles de se dégrader en polluants dans l'atmosphère.

b) Normes d'émissions des véhicules neufs

La formation de ces produits est néfaste, et évitée dans la mesure du possible afin de respecter les normes existantes en ce domaine, présentées au tableau 1.2. L'absence de norme en matière d'émissions d'hydrocarbures entre 1986 et 2001 s'explique par le fait que dans cette période la norme concernait l'émission d'hydrocarbures + NO globalisée.

Norme	Date de mise en application	Facteur d'émission CO (g/km)	Facteur d'émission hydrocarbures totaux (g/km)
ECE 15	01/09/1972	33,1	2,32
ECE 15-01	01/10/1976	26,4	1,97
ECE 15-03	01/10/1981	21,5	1,75
ECE 15-04	01/10/1986	16,5	
Euro 1	31/12/1992	2,72	
Euro 2	01/01/1997	2,20	
Euro 3	01/01/2001	2,30	0,20
Euro 4	01/01/2006	1,00	0,10

Tableau I.2 : Norme d'émissions portant sur les véhicules neufs, de 1976 à 2006 [1].

c) Progrès et perspectives

Les grands progrès accomplis depuis une dizaine d'années en matières d'émissions polluantes s'expliquent notamment à l'aide de l'introduction des pots catalytiques qui convertissent les hydrocarbures imbrûlés en dioxyde de carbone. Cependant il est bien connu que les pots catalytiques ne sont pleinement efficaces que lorsque leur température dépasse un seuil. Ils ne sont donc pas adaptés à certains comportements routiers tels que les courts trajets ou la conduite en ville. De plus, si tous les nouveaux véhicules sont dorénavant équipés de pots catalytiques, il faut noter que le parc automobile comporte encore des véhicules anciens, non catalysés. Ces véhicules, bien qu'ils soient en minorité sur nos routes, sont à l'heure actuelle les premiers responsables des émissions d'hydrocarbures imbrûlés (figure I.5). Enfin, les pots catalytiques à trois voies ne sont pas efficaces pour les moteurs fonctionnant en mélange pauvre. Le moyen le plus direct d'agir sur les émissions de ces véhicules est donc d'agir sur la formulation des carburants et de limiter à la source la formation de polluants les plus nuisibles.

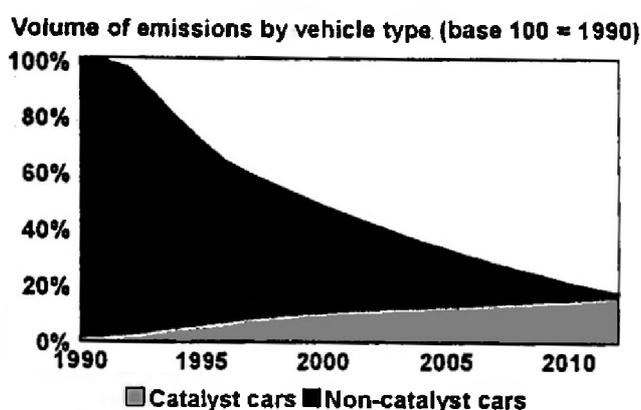


Figure I.5 : Pourcentage d'émissions en fonction du parc automobile. [1]

L'introduction de pots catalytiques dans les années 90 a nécessité la mise en vente de carburants sans plomb. Le tétraéthyle de plomb, utilisé comme additif anti-cliquetis jusqu'alors, a du être

remplacé car il est un poison pour les catalyseurs. Il a fallu reformuler les carburants afin de conserver les qualités de ces carburants en termes d'indice d'octane. Les aromatiques et les alcènes ont été plus utilisés en raison de leurs indices d'octane en mélange (BON) élevés. Malheureusement, les aromatiques et les alcènes forment facilement des polluants toxiques comme le benzène ou le 1,3-butadiène lors de leur combustion incomplète. Et les alcènes sont aussi des composés très sensibles à l'activité photochimique dans l'atmosphère, et, à ce titre, des précurseurs d'ozone atmosphérique importants. La présence de ces types de composés dans les essences a donc un effet non-négligeable sur les émissions polluantes automobiles.

La composition des carburants, comme dans le cas du cliquetis, a un impact important sur la nature et la quantité d'imbrûlés formés dans les moteurs. Dans le souci de limiter ou contrôler ces émissions polluantes, il convient d'éclaircir les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures aux températures des zones froides des moteurs. Dans cette perspective, la machine à compression rapide est un outil précieux qui permet à l'aide des analyses chimiques de caractériser la formation de polluants associée à un hydrocarbure pur ou en mélange.

III. LA TECHNOLOGIE HOMOGENEOUS CHARGE COMPRESSION IGNITION (HCCI)

a) Quel intérêt pour une nouvelle technologie moteur ?

Devant la probable expansion du parc automobile dans les pays en voie de développement dans les décennies à venir, il est important de faire des progrès en matière d'émissions. Les technologies moteur existantes ont fait l'objet de longues périodes de développement et leur conception a été optimisée par des années d'expérience. Cependant elles souffrent de défauts inhérents à leur principe de fonctionnement.

La technologie essence (ou à allumage commandé) fonctionne par la combustion induite par une bougie d'un mélange gazeux air/essence quasi-homogène au point mort haut. Une flamme de prémélange turbulente se développe et brûle l'ensemble du mélange. La charge du moteur est variée avec un papillon, quasiment fermé pour le ralenti et ouvert entièrement à plein régime. C'est là que réside l'inconvénient majeur de cette technologie : Les pertes de pompage du mélange lors du remplissage du cylindre entraînent qu'une part importante du travail produit par le moteur est perdue pour le transport de gaz. Le rendement du moteur est donc faible, en particulier au ralenti. De plus, les risques de cliquetis empêchent de gagner en rendement en augmentant le taux de compression. La consommation et les émissions de dioxyde de carbone sont donc importantes. Si l'on excepte ce défaut, le moteur essence est un moteur « propre », notamment depuis la création des pots catalytiques.

La technologie Diesel fonctionne par l'auto-inflammation du carburant liquide injecté au point mort haut dans un excès d'air préchauffé par la compression. Le taux de compression est supérieur à celui des moteurs essence. A ces températures et pressions élevées, l'auto-inflammation des carburants est rapide, et le facteur limitant est le mélange qui se fait entre le carburant et l'air. Le milieu est fortement hétérogène en termes de température et de richesse, ce qui engendre la formation importante d'oxydes d'azote et de suies. Les émissions de dioxyde de carbone sont toutefois inférieures à celles du moteur essence car le rendement est supérieur en raison du taux de compression élevé, et de faibles pertes de pompage.

Il est possible d'utiliser une technologie moteur qui soit intermédiaire, en mariant combustion homogène et taux de compression élevés. Il s'agit de la technologie d'allumage par compression d'un charge homogène, ou Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI). Celle-ci est présentée et comparée aux deux autres types de moteurs à la figure I.6.

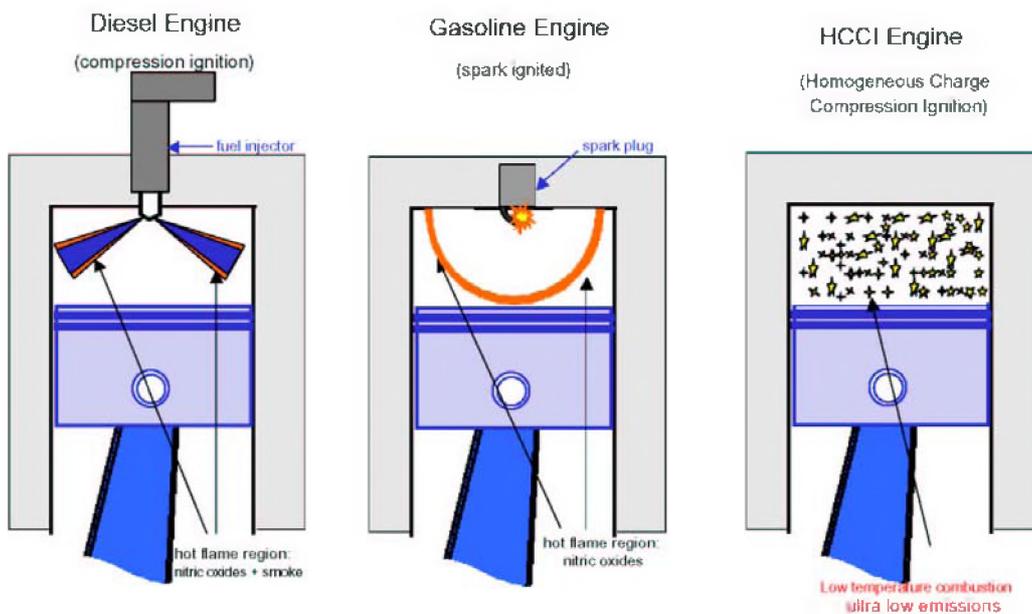


Figure I.6 : Comparaison des technologies moteur Diesel, à allumage commandé, et HCCI [6].

b) Le principe de la technologie HCCI

Le moteur HCCI fonctionne comme un moteur à allumage commandé, à l'exception que la charge homogène carburant/air n'est pas allumée par une bougie, mais par la température et la pression provoquées par la compression. Ce phénomène va donc naître des mêmes mécanismes chimiques d'auto-inflammation de basse température que le cliquetis dans les moteurs à allumage commandé. Cependant dans le cas du moteur HCCI la combustion sera homogène, comme le montre la figure I.7. En conséquence la formation de suies est limitée. La

température est plus faible que dans un moteur diesel, et les émissions d'oxydes d'azote sont donc moindres. Enfin, le taux de compression important et un excès d'air qui limite les pertes de pompage assurent un rendement intéressant, et donc des émissions de dioxyde de carbone inférieures à celle du moteur essence. Les seules émissions polluantes notables sont des émissions d'hydrocarbures imbrûlés, qui peuvent toutefois être limitées par l'usage d'un pot catalytique.

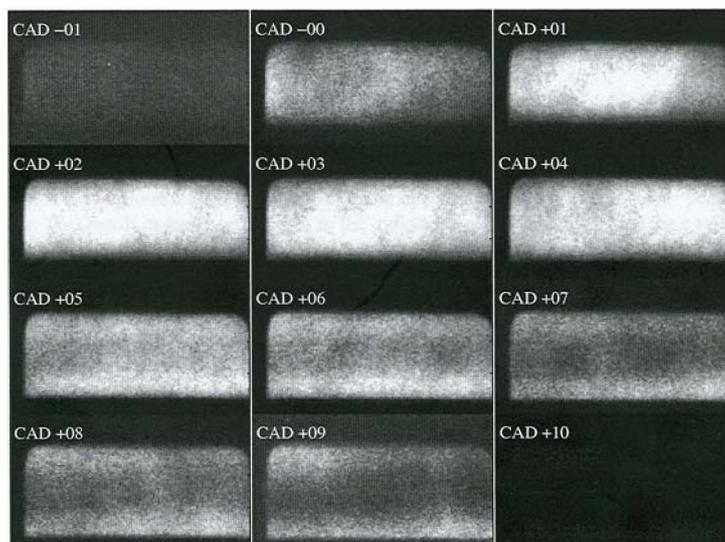


Figure I.7 : Séquence photo montrant le développement de la combustion homogène en moteur HCCI à différents degrés vilebrequin (Crank Angle Degree – CAD). [7]

c) Choix technologiques

Les premiers moteurs HCCI étaient des moteurs deux-temps [8]. Cependant il a été prouvé par la suite que ce concept peut aussi être appliqué en moteur quatre-temps [9]. Les études effectuées par la suite ont montré que le moteur HCCI est fiable en régime permanent, cependant son adaptation à un véhicule particulier nécessite de relever plusieurs défis technologiques. En particulier, l'auto-inflammation homogène de l'intégralité de la charge entraîne une vitesse de dégagement de chaleur très importante qui impose de travailler avec des richesses faibles. Ceci est en général effectué en utilisant la recirculation des gaz brûlés (ou Exhaust Gas Recirculation – EGR), ou en introduisant l'air en excès. L'autre problème à résoudre est de parvenir à contrôler le temps d'auto-inflammation de la charge. En effet, l'auto-inflammation est entièrement déclenchée par la cinétique chimique, et donc difficile à contrôler car dépendante de la température d'injection du mélange et du type de carburant. Plusieurs carburants ont été envisagés, comme l'essence et le carburant diesel, qui présentent l'avantage de ne pas nécessiter de créer un réseau de distribution de carburant supplémentaire.

L'usage d'alcools comme le méthanol ou l'éthanol a aussi été étudié [7]. Le moteur HCCI semble capable de fonctionner avec de nombreux carburants, à condition d'avoir un taux de compression adapté.

Les trois phénomènes présentés précédemment sont dominés par la cinétique de la chimie de combustion dite de « basse température » (figure I.8), domaine d'étude de ce manuscrit. Des études d'auto-inflammation dans ce domaine de température, à volume constant et après compression homogène, peuvent aisément être effectuées en machine à compression rapide, permettant ainsi d'obtenir des informations précieuses sur le timing de l'auto-inflammation et l'évolution du délai d'auto-inflammation avec la température.

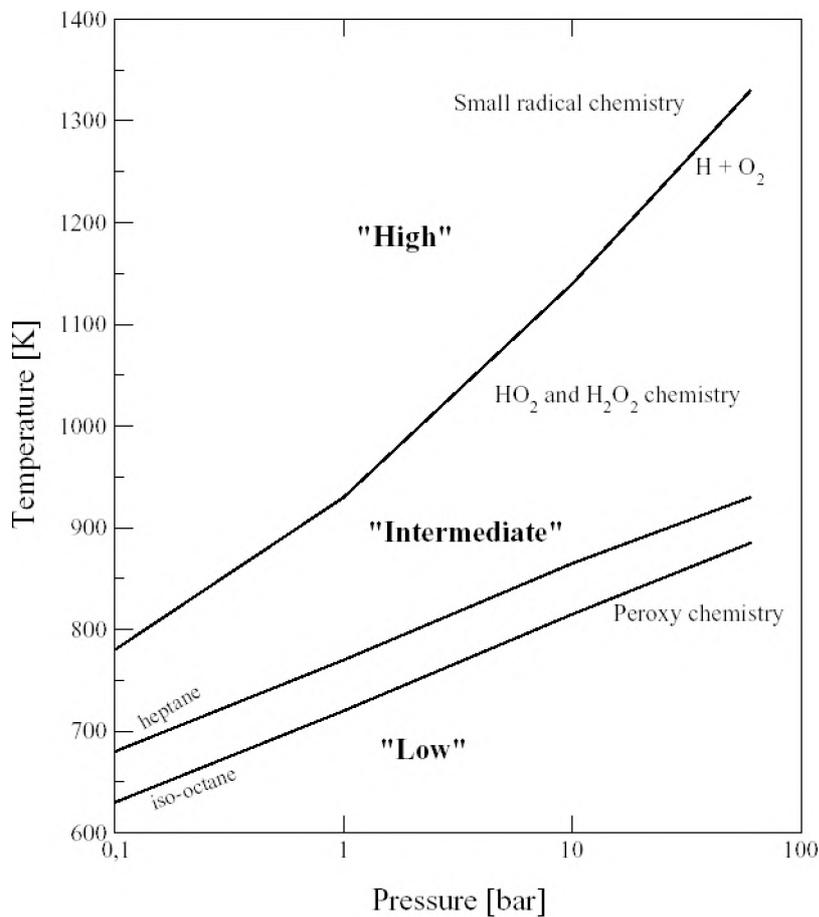


Figure I.8 : Domaines de température des études en combustion [10].

Références bibliographiques

- [1] Marshall, E. L., Owen, K.
Motor Gasoline, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [2] Westbrook, C. K.
The internal combustion modeling considers all factors, S&TR, December 1999.
- [3] <http://www.geocities.com/TimesSquare/Alley/7026/octane1.html>
- [4] American Society for Testing Materials
Knocking characteristics of pure hydrocarbons, ASTM Special Technical Publication No. 225, 1958.
- [5] Bradley, J. N., Barnard, J. A.
Flame and Combustion, Second Edition, Chapman & Hall, London, 1985.
- [6] Coleman, G. N.
Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI), DEER Workshop, 5-9 Août 2001.
- [7] Christensen, M.
Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) Engine – Mixture requirements, engine load range and emission characteristics, Thèse, Université de Lund, Suède, 2000.
- [8] Onishi, S., Hong jo, S., Shoda, K., Do Jo, P., Kato, S.
Active Thermo-Atmosphere Combustion (ATAC) – A new combustion process for internal combustion Engines, SAE Paper 790501.
- [9] Najt, P., Foster, D.E.
Compression-ignited homogeneous charge combustion, SAE Paper 830264.
- [10] Walker, R. W., Morley, G.
Basic chemistry of combustion, publié dans *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 35 : *Low-temperature combustion and autoignition*, R. G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, 1997, Chap.I, 1-73.

CHAPITRE II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT LES HYDROCARBURES PURS ET EN MELANGE

<i>Introduction</i>	21
I. Etudes des alcènes	22
a) Etudes en réacteurs statiques	22
b) Autres études expérimentales et de modélisation	26
c) Etudes cinétiques fondamentales	31
II. Etudes de mélanges	32
a) Mélanges à base d'alcanes	32
b) Mélanges avec un aromatique	33
c) Mélanges avec un alcène	36
III. Réactivité de radicaux stabilisés	38
<i>Conclusions</i>	41
<i>Références bibliographiques</i>	42

Introduction

Dans ce chapitre sera évoqué l'essentiel des travaux antérieurs concernant l'oxydation de basse température des hydrocarbures isolés ou en mélanges. Ce domaine de recherche est étudié depuis le début du XX^e siècle, et le nombre de références le concernant est donc important. L'oxydation des alcanes dans le domaine des basses températures (600-900 K) a été bien étudiée, et on peut trouver des ouvrages qui synthétisent le comportement général à l'auto-inflammation ainsi que les caractéristiques principales de leur chimie d'oxydation dans ce domaine de températures [1,2]. En ce qui concerne l'oxydation des aromatiques, une étude bibliographique pourra être trouvée dans [3].

L'oxydation des alcènes n'a pas été autant étudiée. La plupart des travaux existant concernent des études en réacteur statique, bien que plus récemment d'autres dispositifs expérimentaux, tels le moteur CFR ou le réacteur auto-agité par jets gazeux, aient été utilisés. Nous débuterons donc cette étude bibliographique par une présentation chronologique des études cinétiques et en moteur de ceux-ci.

L'intérêt de l'étude des hydrocarbures purs s'est montrée limitée lorsqu'il est apparu que certains composés comme les alcènes et les aromatiques présentaient un comportement à l'auto-inflammation différent selon qu'ils se trouvaient seuls ou en mélange avec d'autres hydrocarbures. Ainsi leur Blending Octane Number, qui est l'indice d'octane d'un composé mesuré dans une matrice n-heptane/iso-octane, est différent de leur indice d'octane isolé. Dès lors, l'intérêt s'est porté sur les mélanges et sur les interactions pouvant exister entre les mécanismes d'oxydation des composés purs. La deuxième partie de cette étude bibliographique traite des résultats obtenus par le passé pour différents types de mélanges.

Les travaux effectués sur l'oxydation des alcènes et des mélanges ont mis en évidence que la stabilisation par résonance de certains radicaux y jouait un rôle important. En effet, l'existence d'effets mésomères dans la structure d'un radical influence fortement sa réactivité. La troisième et dernière partie de cette étude bibliographique passe en revue les études effectuées, notamment en modélisation moléculaire, sur la réactivité des radicaux stabilisés par résonance.

I. ETUDES DES ALCENES

Comme il a été mentionné précédemment, les alcènes sont probablement la classe d'hydrocarbures qui a été la moins étudiée en dessous de 1000 K, bien qu'ils soient non seulement des constituants des essences mais aussi des produits intermédiaires de l'oxydation des alcanes. Pourtant, il est évident que la présence d'une double liaison engendre de nouvelles voies réactionnelles, ainsi qu'un comportement à l'auto-inflammation différent. Les travaux présentés ici offrent un bref résumé des études effectuées par le passé, tout d'abord en réacteurs statiques, puis à l'aide d'autres dispositifs expérimentaux, et enfin certaines études théoriques portant sur des réactions élémentaires impliquées dans leur oxydation.

a) Etudes en réacteurs statiques

Etudes historiques

Les premières études menées sur les alcènes l'ont été dans des réacteurs statiques, et ont tout d'abord porté sur l'éthylène [4]. Par la suite, les études en réacteurs statiques se sont étendues aux alcènes au nombre de carbones de plus en plus élevé : propène [5,6,7], butène [8]. La première étude de ce type ayant porté sur le 1-hexène est menée par Skirrow [9]. Celui-ci présente une étude en réacteur statique, à 536 K, et pour différentes pressions initiales très inférieures à la pression atmosphérique. La richesse est variée entre 9 (1-hexène et dioxygène introduits en concentrations molaires égales) et 24. Des courbes d'évolution de la pression en fonction du temps, ainsi que des profils de produits (Figure 2.1) sont présentés. Les aldéhydes sont formés tôt en d'importantes quantités, atteignant leur maximum de concentration peu avant les peroxydes, eux aussi formés en quantités appréciables.

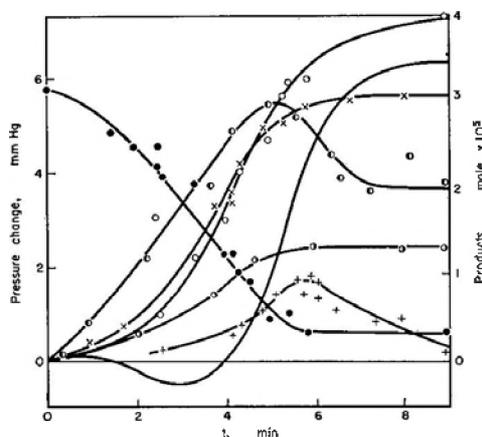


Figure 2.1 : Evolution des concentrations des produits d'oxydation pendant l'oxydation du 1-hexène [9]. ● : O₂ x
○, I, ○ : CO x 0,5, × : acides, ● : aldéhydes, ● : formaldéhyde, + : peroxydes.

Une étape est franchie par Waddington et al. en 1973, qui décrit le schéma de formation d'aldéhydes par les alcènes, selon un mécanisme qui depuis porte son nom [10], quoiqu'il ait été suggéré par Knox [11]. Ce mécanisme consiste en l'addition d'un radical hydroxyle sur la double liaison, suivie d'une addition d'oxygène. L'adduit ainsi formé se décompose, après rupture de la liaison carbone-carbone, en deux aldéhydes de nombre de carbones inférieur.

Les travaux de Walker et al.

Un travail important a été effectué sur l'oxydation des alcènes par Walker et al. (Université de Hull, Royaume uni) depuis 1975, que ce soit en terme d'identification des intermédiaires de réaction, d'écriture de schémas réactionnels, ou de mesures de constantes de vitesse. Pour cela, ces auteurs ont utilisé un réacteur statique à basse pression alimenté par un mélange hydrogène/oxygène dont les caractéristiques thermocinétiques sont connues. A ce mélange réactif ils additionnent de petites quantités des hydrocarbures étudiés, et ce faisant s'assurent de n'étudier que les étapes initiales de réaction des hydrocarbures avec les radicaux. La comparaison des constantes de vitesse globales mesurées avec celles, bien connues par ailleurs, du système hydrogène/oxygène, leur permet de déterminer des constantes de vitesses pour les réactions d'attaque et d'addition de radicaux sur les hydrocarbures avec une précision relativement bonne.

La première étude de Walker concernant les oléfines portait sur les isomères du butène, en 1975 [12], dans le cadre d'une étude sur le n-butane. Les produits détectés pour le 1-butène, et les *cis*- et *trans*-2-butène, ainsi que leur distribution, sont rassemblés dans la table 2.1.

Produit	1-Butène	<i>Cis</i> -2-butène	<i>Trans</i> -2-butène
1-Butène	-	7	11
<i>Cis</i> -2-butène	1,8	-	-
<i>Trans</i> -2-butène	3,6	10	-
1,3-Butadiène	20	-	12
Propène	24	16	18
Ethylène	15	0,1	0,1
Méthane	16	14	16
Ethyloxirane	12	0,1	0,2
<i>Cis</i> -2,3-diméthylloxirane	0,3	5,5	7,5
<i>Trans</i> -2,3-diméthylloxirane	0,5	10	17
Acétaldéhyde	1,8	9	18

Table 2.1 : Sélectivités (% mole du produit/mole de butène consommé) des produits primaires des isomères du butène après une consommation de 10 % (P = 66,7 kPa, T = 753 K) [12].

Les schémas de formation de chacun des produits sont explicités, et des profils de concentration de produits sont présentés pour le 1-butène, et le *cis*-2-butène.

Similairement, dans un travail ultérieur portant sur l'isobutane [13], une brève étude sur l'oxydation de l'isobutène est menée à une pression de 66,7 kPa et une température de 753 K. Les produits primaires identifiés sont dans l'ordre décroissant de sélectivité après une consommation de 5% d'isobutène le 2,2-diméthoxypropane, l'acétone, le propène, le méthane, le 2-méthyl-2-propén-1-ol, le 2-méthyl-2-propenal, l'isobutanal, l'allène, l'acétaldéhyde et l'isobutane. Des schémas réactionnels expliquant la formation des produits principaux sont proposés, et leur validité testée au vu des résultats expérimentaux.

En 1980, une publication est consacré aux 1- et *cis*-2-pentène, à une pression de 66,7 kPa et une température de 753 K [14]. Des profils de concentration des produits primaires sont tracés. Les produits majoritaires trouvés pour le 1-pentène sont dans l'ordre décroissant de concentration à 5% de consommation le propène, le 2-propoxypropane, l'éthylène, le méthane, le formaldéhyde, le 1,3-butadiène, le *trans*-1,3-pentadiène, et l'acétaldéhyde, et pour le *cis*-2-pentène, le *trans*-2-pentène, le *trans*-1,3-pentadiène, l'éthylène, le méthane, l'acétaldéhyde, le 2-butène, le propène, et le 2,4-diméthoxybutane. Dans le cas des deux pentènes, la formation d'un diène se limite presque exclusivement au 1,3-pentadiène, ce qui se justifie par la formation préférentielle d'un radical pentényle stabilisé par résonance qui réagit ensuite avec O₂. La formation importante d'oxiranes par les pentènes est attribuée à deux mécanismes différents : l'addition d'HO₂ sur la double liaison pour le 1-pentène, et la réactivité des radicaux pentyle formés par addition d'H sur la double liaison pour le 2-pentène. Cependant cette hypothèse n'est pas justifiée plus en détail.

L'ensemble des chemins réactionnels des alcènes est exposé synthétiquement en 1981 [15], sur la base des études précédentes. L'addition d'HO₂ sur la double liaison y est jugée responsable de la formation d'oxiranes dans la majorité des cas, mais d'autres voies sont envisagées, comme la formation d'un radical hydroperoxyalkyle QO₂H typique de l'oxydation des alcanes. Ce radical a la possibilité de s'isomériser, puis de perdre O₂ pour donner un radical alkyle, lequel réagira par les chemins habituels de l'oxydation des alcanes. Cependant, la différence de comportement observée entre le QO₂H formé par l'addition d'HO₂ sur un alcène et celui formé par l'isomérisation d'un RO₂ dans le cas d'un alcane amène les auteurs à penser que le QO₂H formé par l'addition d'HO₂ sur un alcène l'est dans un état vibrationnel excité.

Le mécanisme de formation de deux aldéhydes après l'addition d'OH, puis d'O₂ sur la double liaison, le mécanisme de Waddington, est rappelé, et complété dans le cas des hautes températures par un mécanisme donnant un aldéhyde et un radical alkyle. L'addition d'H sur la double liaison donnera un radical alkyle, qui aux températures basses et intermédiaires reformera préférentiellement l'alcène. Cependant à des températures plus hautes et dans certaines cas particuliers, la formation de l'alcane associé, ainsi que des produits classiques du radical alkyle, ont été observées.

Enfin, la réactivité des radicaux venant de l'arrachement d'un hydrogène est examinée. Les voies décrites montrent la prédominance dans ce cas des radicaux de type allylique stabilisés par résonance. Ces radicaux allyliques pourront donner des diènes conjugués par l'arrachement d'un autre hydrogène. Une autre voie de réaction du radical allyle par addition d'O₂ est proposée, donnant l'acroléine, ou le formaldéhyde, ou enfin le monoxyde de carbone. Cette voie, appliquée au radical isobutényle, donnera le 2-méthylpropénal. En résumé, cette étude présente un schéma cohérent des chemins d'oxydation particuliers aux oléfines.

Par la suite, une étude purement cinétique a été menée sur la réaction d'addition d'HO₂ sur le propène, donnant le méthyloxirane [I6]. La pression est fixée à 8 kPa, et quatre températures sont utilisées : 673, 713, 743, et 773 K. Le système 2,2,3,3-tétraméthylbutane + O₂ est utilisé comme source de radicaux HO₂. Des profils de concentration des intermédiaires sont mesurés, et chaque produit est attribué à un schéma réactionnel afin de mesurer la dépendance en température de certaines constantes de vitesse qui lui sont associées.

Les produits détectés pour l'oxydation du propène sont le méthyloxirane, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'éthylène, le méthane, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone. Une des conclusions notables de cette étude concerne les sites d'arrachement d'hydrogène par les radicaux HO₂ et OH sur le propène. Le radical HO₂, en raison de son caractère sélectif, attaquera préférentiellement l'hydrogène situé sur le carbone situé en position allylique. Le radical OH, peu sélectif, attaquera plus rapidement les carbones impliqués dans la double liaison, même si l'attaque sur le carbone allylique est favorisée thermodynamiquement.

En 1987, Walker et al. obtiennent expérimentalement des valeurs des paramètres d'Arrhenius pour l'addition du radical HO₂ sur le 1-pentène, le 1-hexène, et les *cis*- et *trans*-2-hexène [I7],

entre 673 et 793 K, et pour des pressions de 8 ou 80 kPa. Pour cela ils se servent du système propène + HO₂ étudié précédemment [16] comme référence. La comparaison entre les valeurs obtenues pour les quatre composés étudiés (présentées à la table 2.2) montre que l'on peut faire un lien entre l'énergie d'ionisation d'un alcène et l'énergie d'activation de l'addition d'un radical électrophile sur la double liaison.

Système	Log(A/dm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E/kJ.mol ⁻¹
HO ₂ + 1-pentène	8,98	59,4
HO ₂ + 1-hexène	8,91	58,3
HO ₂ + cis-2-hexène	8,51	53,1
HO ₂ + trans-2-hexène	8,51	53,1

Table 2.2 : Valeurs des paramètres d'Arrhenius obtenues pour la réaction d'addition d'HO₂ sur 3 alcènes [17].

Le facteur pré-exponentiel pour cette même réaction diminue lorsque la substitution autour de la double liaison augmente. Par contre, aucune différence notable sur la cinétique du système 2-hexène + HO₂ n'est observée entre les deux isomères géométriques du 2-hexène. Enfin, les données obtenues permettent d'affirmer que le radical QO₂H formé par addition ne se redissocie que très peu en alcène + HO₂, comparativement au chemin consécutif donnant un oxirane.

Cette étude expérimentale des réactions alcène + HO₂ a été poursuivie en 1990 dans le cadre d'une étude cinétique sur le système 2-butène + HO₂ [18], à une pression de 8 kPa et un domaine de température de 673-793 K. Comme précédemment [16], le 2,2,3,3-tétraméthylbutane est utilisé comme source de radicaux HO₂. La réactivité du 2-butène est comparée à celle du propène. Cette étude permet de confirmer les hypothèses exprimées précédemment concernant les relations entre l'énergie d'ionisation de l'alcène et l'énergie d'activation de la réaction, mais aussi concernant le caractère très peu réversible de cette réaction.

b) Autres études expérimentales et de modélisation

Les travaux de Leppard

L'autre équipe à avoir fourni un travail intensif sur les oléfines est celle de Leppard (Laboratoires General Motors, Etats-Unis). Celui-ci a commencé à s'intéresser à la chimie d'oxydation des oléfines dans les moteurs en 1989. A l'aide d'un moteur CFR entraîné à taux de compression variable, il a cherché à caractériser le comportement des oléfines, et en particulier à l'auto-inflammation. Pour cela il a effectué des prélèvements de gaz en sortie du cylindre, à différents taux de compression proches de l'auto-inflammation, et analysé ces prélèvements par

chromatographie. Il s'agit donc d'études à températures et pressions proches de celles rencontrés dans la Machine à Compression Rapide.

La première étude publiée concerne la comparaison entre l'oxydation du 1-butène, du 2-butène, de l'isobutène, du 1-hexène, et du 2-méthyl-2-butène avec celle de leur alcane associé [19]. Des profils de concentration, en fonction du taux de compression sont présentés pour certains hydrocarbures, des mesures à un taux de compression pour d'autres. Les résultats obtenus dans le cas du 1-hexène sont présentés à la table 2.3.

Composé	Conc. Ppm C	Composé	Conc. Ppm C
CO	5020	3-Butèn-2-one	212
CO ₂	812	Butanal	536
Méthane	44	2,3-Diméthylloxirane	216
Méthanol	300	2-Butanone	88
Formaldéhyde	2182	Ethylloxirane	184
Ethane	16	2-Buténal	380
Ethylène	1490	Pentanal	1460
Acétaldéhyde	2356	2,5-diméthylTHF	216
Propylène	1017	C ₆ O inconnu	342
Propanal	1434	C ₆ O inconnu	306
Acroléine	1773	C ₆ O inconnu	330
Méthylloxirane	138	Butylloxirane	510
1-Butène	644	C ₆ O inconnu	138
1,3-Butadiène	748	C ₆ O inconnu	198
1-Pentène	65	Différents inconnus	1730
1-Hexène	88410		

Table 2.3 : Concentration (en ppm C) des différents produits dosés dans l'étude en moteur CFR du 1-hexène (600 t.min⁻¹, taux de compression : 8,6) [19].

L'écriture des schémas réactionnels mis en évidence entre autres par Walker (mécanisme de Waddington, addition de HO₂ sur la double liaison, réactivité des radicaux allyliques) permet d'expliquer la formation de la plupart des produits des alcènes légers étudiés ; cependant, dans le cas du 1-hexène, la formation de certains produits, tels les carbonyles insaturés, laisse présager des chemins réactionnels faisant intervenir la portion alkylique de la molécule.

En 1990, Leppard se sert de ses résultats en moteurs pour tenter d'expliquer la sensibilité à l'indice d'octane des oléfines ainsi que des aromatiques [20]. Un hydrocarbure est dit sensible lorsque son RON (indice d'octane déterminé par la méthode recherche) est supérieur à son MON (indice d'octane déterminé par la méthode moteur). La méthode moteur correspond à des conditions de test à températures et pressions plus élevées, et la sensibilité d'un carburant est définie par la différence entre le RON et le MON. Les alcanes sont en général peu sensibles,

contrairement aux alcènes et aux aromatiques, qui ont des sensibilités élevées, comme on peut le voir sur les figures 2.2a et 2.2b.

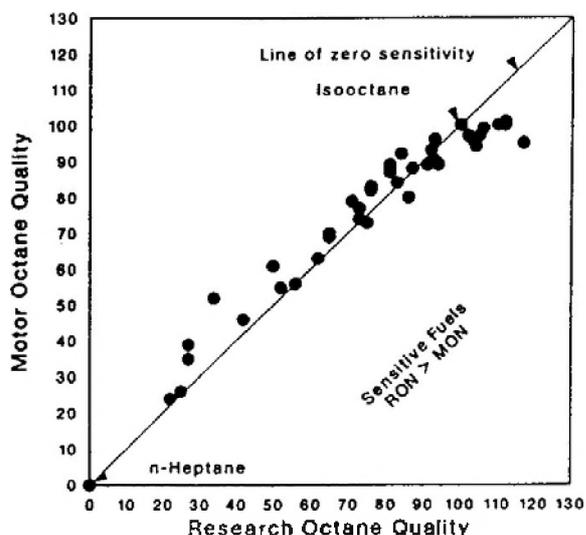


Figure 2.2a : Tracé du MON d'alcanes non-cycliques et ayant plus de quatre carbones en fonction de leur RON [20].

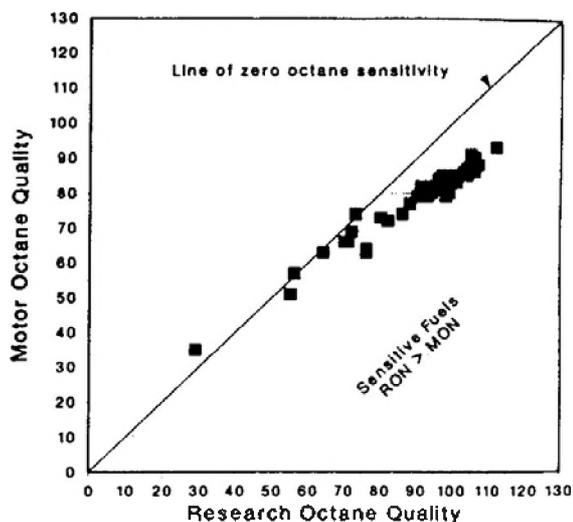


Figure 2.2b : Tracé du MON de monoalcènes de plus de quatre carbones en fonction de leur RON [20].

Cette différence est expliquée comme suit :

La chimie d'oxydation des alcanes est dominée par l'arrachement d'un hydrogène, puis l'addition de O_2 sur le radical ainsi formé. Ces étapes sont responsables des étapes ultérieures de ramification dites de basses températures. Cependant, la réaction d'addition d' O_2 sur le radical alkyle est exothermique et réversible : Au-delà d'une certaine température (en général aux alentours de 700 à 800 K), la réaction ira dans le sens inverse, c'est-à-dire dans le sens de la dissociation. La ramification de basses températures ne peut donc plus se produire, et la réactivité est ralentie, jusqu'à ce que la ramification de hautes températures ait lieu. Ce comportement est responsable du coefficient négatif de température (un comportement non-Arrhenius).

En revanche, la chimie d'oxydation de basse température des alcènes légers est dominée par l'addition de radicaux sur la double liaison, des réactions qui ne provoquent pas de coefficient négatif de température. Aux basses températures, les alcanes seront donc plus réactifs que les alcènes. Inversement, aux hautes températures, les alcènes seront plus réactifs. Comme les deux composés de référence de l'échelle d'indice d'octane sont des alcanes, le n-heptane (RON = MON = 0) et l'iso-octane (RON = MON = 100), les oléfines apparaîtront comme des carburants sensibles.

Enfin, les résultats obtenus pour les trois isomères du butène ont été modélisés par Pitz et Westbrook, du Lawrence Livermore Laboratory [21]. Ce modèle cinétique a été bâti à partir de modèles précédents de Pitz et Westbrook, augmentés de réactions rendant compte notamment de la formation de produits de plus haute masse moléculaire observée dans le cas de l'isobutène (2-méthyl-2-propén-1-ol, et 2,5-diméthyl-1,5-hexadiène). Les résultats d'analyses de sensibilité montrent entre autres que les réactions impliquant les radicaux allyliques possèdent une grande sensibilité vis-à-vis de l'inflammation, et cela particulièrement dans le cas de l'isobutène : Le radical isobutényle semble en effet encore moins réactif que les radicaux allyliques issus des autres butènes. De plus, la formation de radicaux doublement peroxydés, responsable de la ramification dans le cas des alcanes, et observée dans le cas des 1- et 2-butène, n'a pas lieu pour l'isobutène.

Autres travaux

On peut de même citer Dagaut et Cathonnet (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs – Orléans), qui ont effectué un travail important sur les oléfines, que ce soit au niveau expérimental ou de la modélisation. Les hydrocarbures sont étudiés en réacteur parfaitement agité par jets gazeux (JSR), de manière générale entre 800 et 1200 K, et 1 et 10 atmosphères, pour des richesses entre 0,2 et 4. Cette étude dans un réacteur aux conditions paramétriques fixées avec précision permet de mener par la suite un travail de modélisation. Ils ont notamment étudié l'éthylène [22,23], le propène [24,25], l'isobutène [26] et le 1,3-butadiène [27]. Des profils de concentration sont à chaque fois présentés en fonction du temps de séjour dans le réacteur.

Le 1-hexène a aussi été étudié en tube à chocs dans le même laboratoire par Paillard [28]. Leurs mesures de délais d'auto-inflammation ont été obtenues à trois richesses (0,5, 1 et 1,5) entre 1270 et 1700 K, et pour une pression derrière l'onde de choc d'environ 2 bar. La particularité de leurs résultats est qu'ils ont observé une émission lumineuse intermédiaire, ainsi qu'une variation du coefficient de température aux alentours de 1400 K. Celle-ci est attribuée à une modification de l'énergie d'activation dû à un changement de mécanisme d'oxydation.

D'autres études de modélisation de l'oxydation d'hydrocarbures ont été menées, notamment par le groupe du DCPR (Département de Chimie Physique des Réactions à Nancy). Dans le cadre du développement de leur générateur automatique de mécanismes d'oxydation EXGAS,

des études de modélisation ont été menées sur le propène [29], le butène [30], le 1-pentène et le 1-hexène [31].

Une étude a été menée sur la MCR de Lille en 1998, qui compare les réactivités du n-pentane et du 1-pentène entre 600 et 900 K [32]. Les schémas d'oxydation de ces deux composés sont en effet susceptibles de s'imbriquer, comme l'illustre la figure 2.3. Ces travaux montrent que les deux composés présentent un coefficient négatif de température, qui est toutefois plus marqué pour le n-pentane. Des analyses effectuées pendant le second stade de l'auto-inflammation indiquent que le 1-pentène forme des éthers cycliques en C₅, et en particulier le propyloxirane. Il n'a pas été observé de formation d'éthers cycliques insaturés. Un modèle cinétique est créé, et reproduit correctement les grandeurs expérimentales mesurées, à condition que la constante de vitesse de la réaction de formation du propyloxirane à partir de l'addition de HO₂ à la double liaison soit augmentée par rapport à la valeur typique des °QO₂H formés à partir des alcanes. Ceci justifie les hypothèses exprimées précédemment, notamment par Walker, de la rapidité de la formation de l'oxirane associé à partir d'un radical °QO₂H provenant d'un alcène, ce radical étant formé dans un état excité.

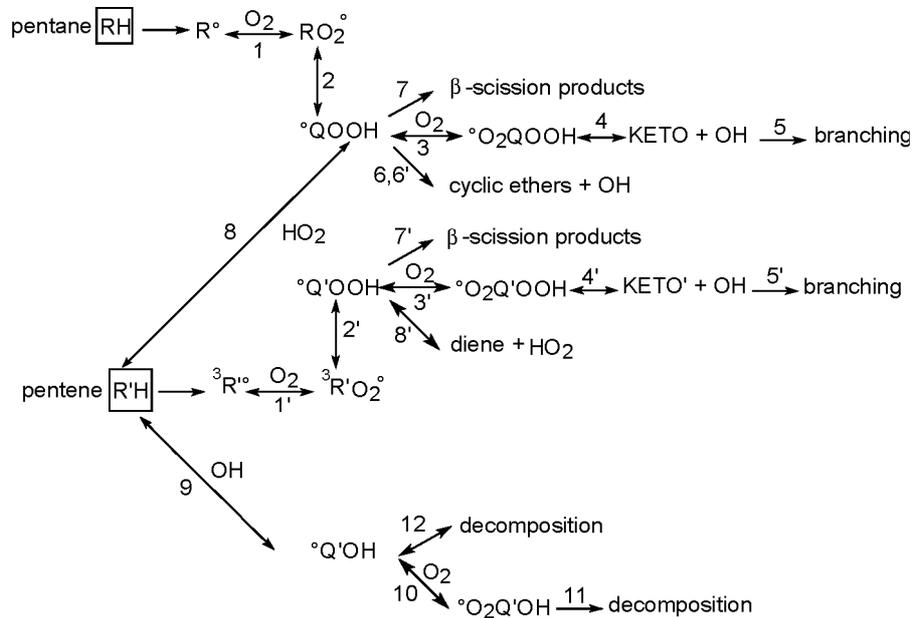


Figure 2.3 : Voies d'oxydation du n-pentane et du 1-pentène [32].

Des analyses détaillées des produits d'oxydation des n-pentane et 1-pentène sont présentées dans un article ultérieur [33]. Les voies réactionnelles des deux composés sont analysées, puis comparées au regard de leurs réactivités respectives.

c) Etudes cinétiques fondamentales

Le manque de données cinétiques fiables concernant l'oxydation des alcènes ainsi que la réactivité de la double liaison vis-à-vis des radicaux a ouvert la voie à de nombreuses études de chimie théorique. Le système radical allylique + O₂, lui aussi étudié extensivement par le biais de travaux théoriques, sera détaillé plus loin.

J. Bozzelli (New Jersey Institute of Technology, Etats-Unis) a consacré une analyse cinétique théorique à la réactivité de la double liaison par addition du radical HO₂, en examinant l'influence de la substitution du carbone qui subit l'addition [34]. Il trace des diagrammes d'énergie potentielle et détaille les chemins réactionnels menant aux différents produits, dans le cas de l'éthylène, du propène, et de l'isobutène. Il conclut que l'énergie d'activation de l'addition de HO₂ sur la double liaison diminue lorsque l'atome de carbone est plus substitué.

On peut citer les travaux de Stark (Université de York, Royaume Uni) [35,36], qui a établi des corrélations structure-activité pour la réactivité de la double liaison vis-à-vis du radical HO₂. Il a ainsi pu démontrer une relation entre la vitesse d'addition des radicaux peroxydes sur la double liaison et l'énergie d'ionisation de l'alcène, illustrée dans la figure 2.4 pour différents radicaux.

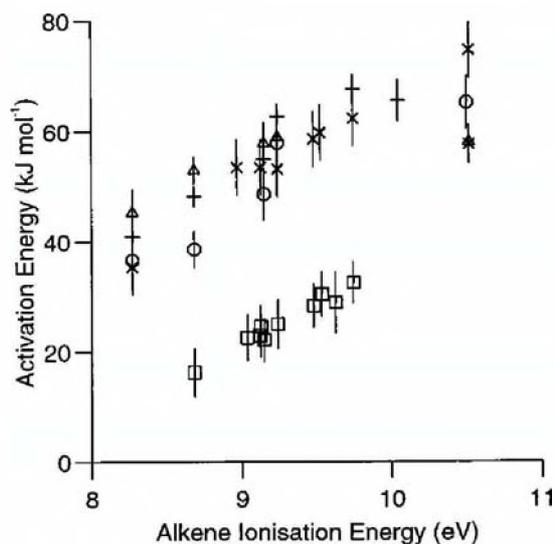


Figure 2.4 : Relation entre l'énergie d'ionisation et l'énergie d'activation pour l'addition sur les alcènes des radicaux acétylperoxyde (□), méthylperoxyde (○), isopropylperoxyde (-), tertiobutylperoxyde (Δ), et hydroperoxyde (x) [35].

II. ETUDES DE MELANGES

La volonté de se rapprocher des carburants réels a suscité les dix dernières années des études de la réactivité des mélanges plutôt que des hydrocarbures isolés. La première approche de ce problème a été de considérer des mélanges n-heptane/iso-octane ou PRF (Primary Reference Fuels) de composition variable, afin de balayer une certaine gamme d'indices d'octane différents. Historiquement, il s'agit des mélanges qui ont été étudiés les premiers de façon extensive. Cependant, le comportement différent des alcènes et aromatiques, notamment en fonction de la température, impose de les considérer également afin d'obtenir un modèle de carburant réaliste, surtout depuis la suppression du plomb.

a) mélanges à base d'alcanes

Les travaux concernant les mélanges n-heptane/iso-octane sont très nombreux, ces mélanges ayant été beaucoup utilisés pour représenter aisément le comportement de carburants d'indice d'octane différents. On peut citer les travaux de Leppard [37] en moteur CFR, qui n'a observé que des interactions via le pool de petits radicaux, mais aussi que l'iso-octane agit comme un puits pour les radicaux créés par le n-heptane. L'équipe de Gernansky (Université de Drexel, Etats-Unis) [38,39], elle aussi en moteur CFR, fait valoir que les chemins d'oxydation restent les mêmes pour les deux hydrocarbures. Dagaut et al., en JSR [40] à 10 atmosphères et entre 550 et 1150 K, ont étudié des mélanges de PRF d'indices d'octane différents. La mise en commun de leurs résultats avec ceux d'autres équipes leur permet de voir une modification importante du comportement des mélanges PRF pour un RON supérieur à 70 (figure 2.5). Ces résultats sont expliqués par le fait que l'iso-octane, rajouté en petites quantités, va agir en puits à radicaux jusqu'à une certaine limite de concentration. De même le n-heptane ajouté à l'iso-octane va fournir très vite des radicaux qui vont accélérer la réactivité de l'iso-octane, cependant le mélange ne va pas devenir plus réactif que le n-heptane seul.

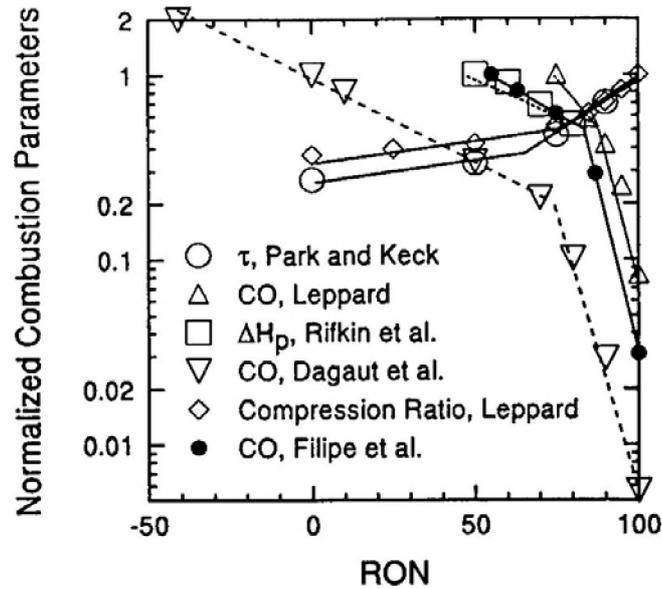


Figure 2.5 : Evolution des paramètres normalisés de combustion en fonction du RON pour différents réacteurs [40].

Les mêmes types de conclusions ont aussi été tirées par d'autres. On peut notamment citer Adomeit et al. en tube à ondes de choc [41], une étude conjointe expérimentale et de modélisation entre Dryer et al., Ranzi et al. et notre groupe [42], et enfin Griffiths et al. en machine à compression rapide [43]. Cette liste n'est pas exhaustive, mais la cohérence des conclusions qui y sont tirées paraît suffisante pour affirmer que les interactions entre les deux hydrocarbures se limitent à une inhibition de la réactivité du n-heptane par l'iso-octane.

b) mélanges avec un aromatique

La nécessité de s'approcher du comportement des carburants réels a assez vite imposé de travailler avec des mélanges qui ne soient pas uniquement constitués d'alcane. Les aromatiques étant la classe la plus représentée après les alcanes, plusieurs études ont été dédiées à des mélanges alcane/aromatique.

Ainsi, Halstead, Kirsch et Quinn (Laboratoires Shell, Royaume-Uni), dans une étude présentant un modèle mathématique de prédiction des délais d'auto-inflammation [44], prennent le soin de valider leur modèle sur des résultats obtenus avec des Toluene Reference Fuels (TRF), en l'occurrence un mélange iso-octane/n-heptane/toluène 10/16/74 et un mélange n-heptane/toluène 30/70 (volumes liquides). Des données de délais d'auto-inflammation sont donc fournies pour une richesse de 0,9, entre 670 et 870 K.

Shore (Laboratoires Ricardo Consulting, Etats-Unis) a publié en 1990 une étude où des analyses des gaz d'échappement provenant d'un moteur quatre temps à allumage commandé

sont effectuées pour quatre carburants [45] : un carburant super sans plomb de RON 91, l'iso-octane pur, et enfin des mélanges iso-octane/benzène 95/5 et iso-octane/toluène 90/10. La comparaison des compositions à l'échappement pour les différents carburants est présentée à la figure 2.6. On peut noter la formation de benzène et de xylènes dans le cas du mélange iso-octane/toluène.

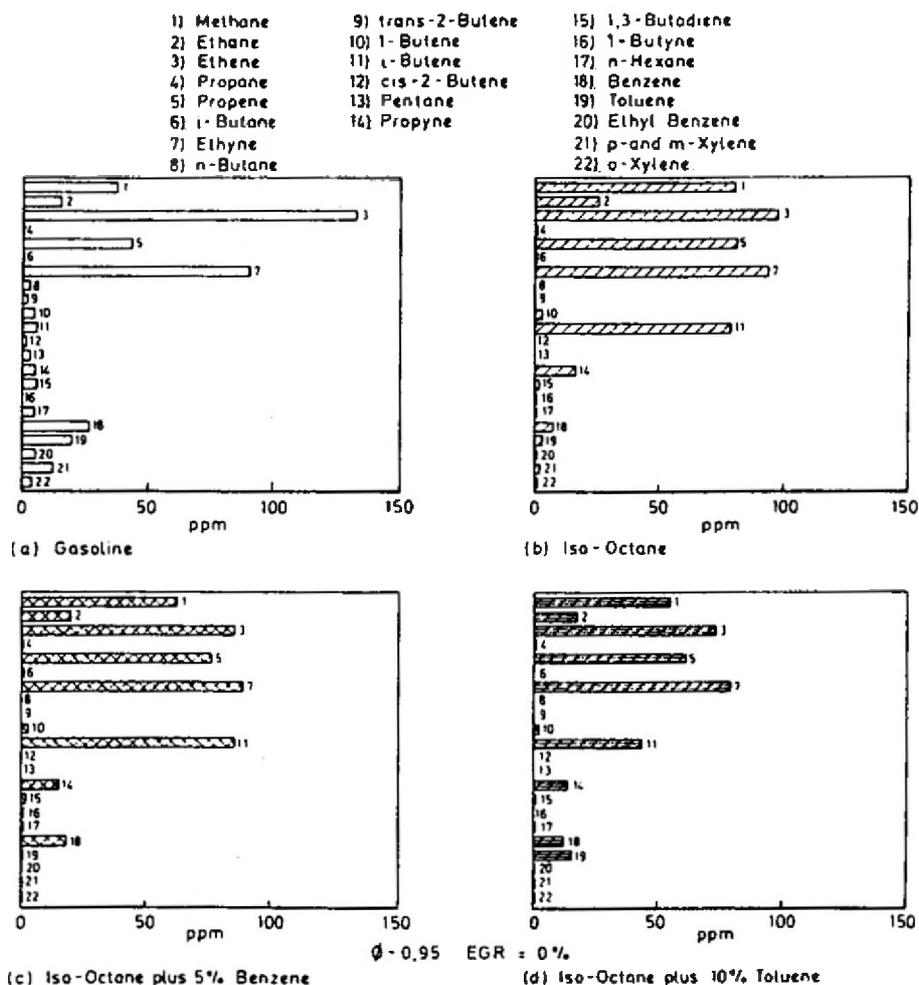


Figure 2.6 : Comparaison des analyses à l'échappement sur un moteur à allumage commandé pour quatre carburants différents : essence sans plomb, iso-octane, iso-octane/benzène 95/5, et iso-octane/toluène 90/10.

L'oxydation d'un mélange n-heptane/toluène 20/80 (volumes liquides) est examinée en 1992 par Mercogliano et al. (CNR Naples, Italie) [46] en JSR pour une température initiale de 590 K, à une pression de 7 bar. Le dégagement de chaleur est utilisé comme indicateur de la réactivité du mélange, et la hausse progressive de la température permet aux auteurs d'explorer les domaines de basses et hautes températures en variant le temps de séjour. Des profils de produits (figure 2.7) et de dégagement de chaleur sont donnés.

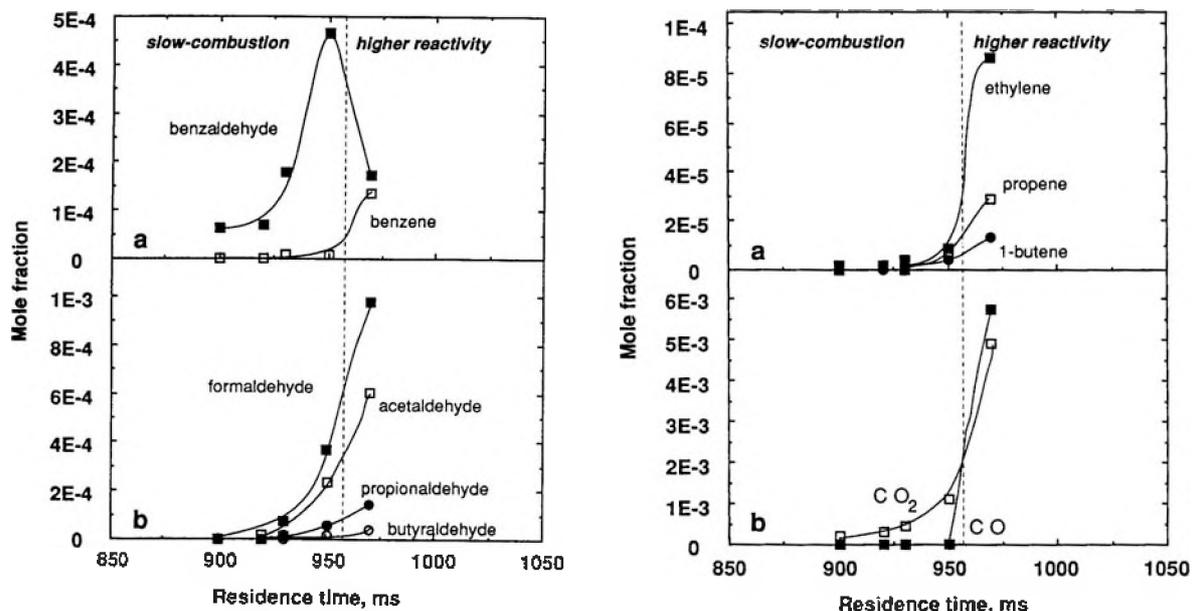


Figure 2.7 : Profils de concentration des produits principaux d'oxydation du mélange toluène/n-heptane 80/20 en fonction du temps de séjour [46].

Dans les basses températures, l'espèce formée en plus grandes quantités est le benzaldéhyde. Ceci est expliqué par l'addition de dioxygène sur le radical benzyle, formant ultérieurement le benzaldéhyde et un radical OH. Aux plus hautes températures, le benzaldéhyde disparaît, peu à peu remplacé par les produits d'oxydation du n-heptane et le benzène. Les auteurs expliquent que le caractère réversible de la réaction d'addition du dioxygène sur le radical benzyle résulte d'une température de plafond (*ceiling temperature*) plus basse que pour une addition de dioxygène sur un radical alkyle.

Ces conclusions surprenantes en raison de la stabilité des radicaux benzyle sont pourtant corroborées en 1995 par Pritchard et al., à l'aide d'une étude menée en moteur entraîné, doublée d'une étude cinétique théorique [47]. Ceux-ci ont observé une hausse de la réactivité avec l'ajout de précurseurs des radicaux benzyle dans un carburant diesel. Ils ont ensuite prédit à l'aide de leurs résultats de modélisation que la formation du radical peroxybenzyle est plus facile qu'il ne semble dans un premier temps, et enfin que sa dégradation ultérieure en benzaldéhyde + OH était plus rapide qu'attendu.

Enfin, une étude expérimentale et de modélisation de l'oxydation d'un mélange n-butane/toluène validée par des travaux en réacteur à écoulement à 1200 K est présentée en 1998 par Brezinsky et al. [48]. Les travaux expérimentaux ont été obtenus pour des richesses de 0,75

et 1,25 et à pression atmosphérique. Les interactions reconnues se limitent à la mise en commun des petits radicaux, aucun produit croisé n'ayant été détecté. L'effet du toluène est essentiellement inhibiteur.

c) mélanges avec un alcène

Les mélanges alcanes/alcènes sont certainement ceux qui ont été les moins étudiés. Pourtant la présence de notables quantités d'alcènes dans les carburants (jusqu'à 20 % [49]) est renforcée par le fait que les alcènes sont formés abondamment par les premières étapes de réaction des alcanes. Les interactions éventuelles entre chimies d'oxydation de ces deux types de composés méritent d'être recherchées.

La première étude concerne le mélange n-heptane/1-iso-octène en réacteur à écoulement, pour des températures entre 560 et 830 K [50]. Les effets observés de l'addition de 5% et 25% en volume de 1-iso-octène au n-heptane sont dans l'ensemble peu marqués, à l'exception d'une diminution importante des peroxydes, et cela particulièrement aux basses températures.

Une étude ultérieure en moteur entraîné porte sur le mélange iso-octane/diisobutylène. Elle a été menée en 1967 par Bradow et Alperstein, (Laboratoires Texaco, Etats-Unis) [51]. Le choix de ce mélange vient de l'observation expérimentale d'un maximum pour la courbe d'indice d'octane en fonction de la composition du mélange (figure 2.8a). L'analyse chromatographique d'échantillons prélevés pendant le cycle leur a permis d'obtenir des profils de concentration en fonction du degré vilebrequin (figures 2.8b et c).

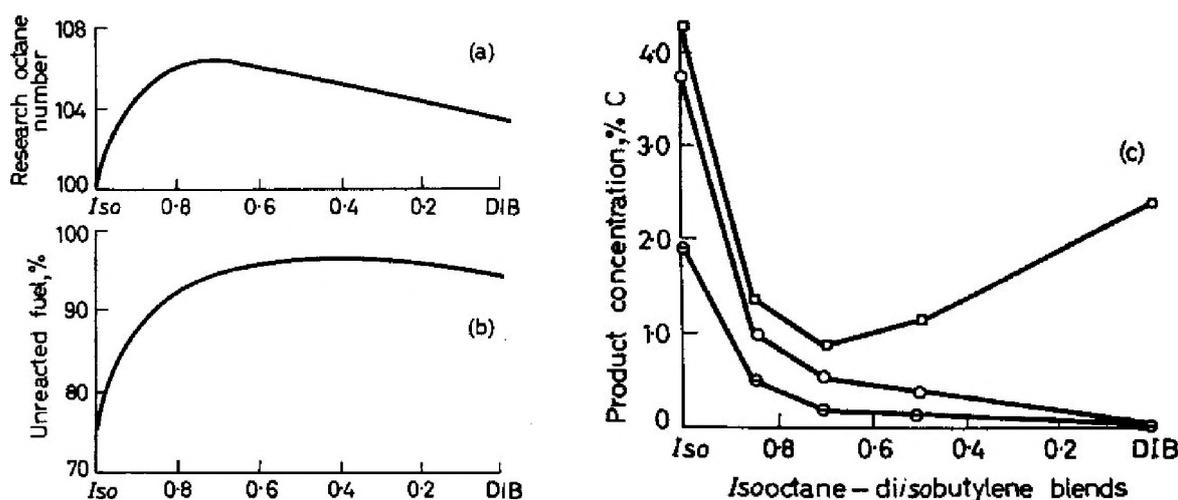


Figure 2.8 : Effet de l'addition de diisobutylène sur l'oxydation de l'iso-octane [51] : indice d'octane (a) ; consommation des hydrocarbures (b) ; formation de produits (c) : 2,2,4,4-tétraméthyltétrahydrofuranne (○) ; isobutylène (□) ; 2-tertiobutyloxétane (⊖)

Les conclusions de cette étude montrent une forte inhibition de la réactivité de basse température de l'iso-octane par la présence de son alcène conjugué. Cette inhibition est imputée à la formation facile par l'alcène de radicaux allyliques stabilisés par résonance, agissant comme des puits pour les porteurs de chaîne.

Leppard, dans un article cité précédemment, a lui aussi travaillé en moteur CFR sur des mélanges alcane/alcène [37]. Il y examine les mélanges n-heptane/2-butène, iso-octane/2-butène, n-heptane/1,3-butadiène et iso-octane/1,3-butadiène, dans le but d'expliquer les hautes valeurs de Blending Octane Number observées pour les oléfines (figure 2.9). Des profils de concentration de monoxyde de carbone (utilisé comme indicateur de la réactivité de basse température) en fonction du taux de compression sont présentés (figure 2.10), ainsi que des analyses de produits intermédiaires d'oxydation stables. Le fait que seuls les produits des hydrocarbures initiaux aient été détectés montre que les interactions se font uniquement par un pool de petits radicaux.

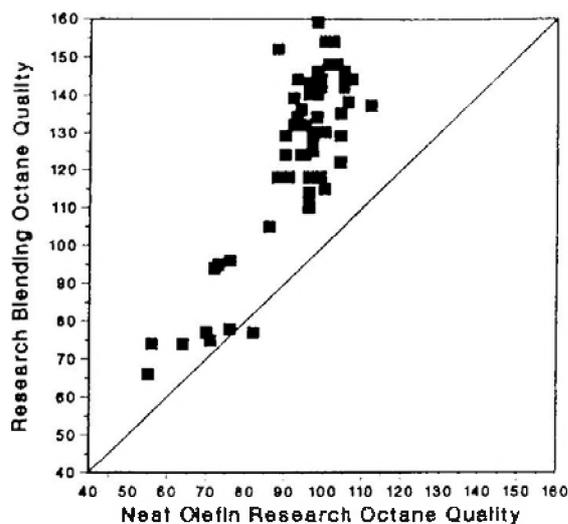


Figure 2.9 : Tracé du Blending Octane Number d'oléfines en fonction de leur indice d'octane [37].

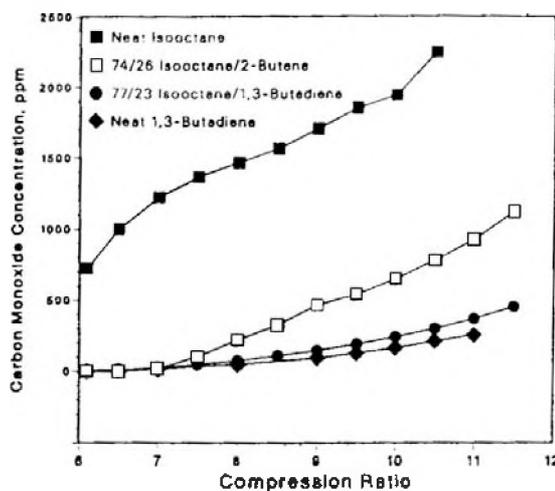


Figure 2.10 : Profils de concentration de monoxyde de carbone en fonction du taux de compression pour l'iso-octane, le 1,3-butadiène, un mélange iso-octane/2-butène 74/26 et un mélange iso-octane/1,3-butadiène 77/23 [37].

Cet auteur a observé une forte inhibition de l'oxydation de basse température du n-heptane par la présence d'un alcène, et explique l'inhibition comme Bradow [51] par la formation dès l'initiation de radicaux allyliques. Dans le cas des mélanges avec l'iso-octane, la réactivité est déplacée vers les plus hautes températures et l'interaction se situe dans la zone de coefficient

négalif de température de l'iso-octane. Cela signifie que l'alcène serait alors responsable de la ramification et que l'iso-octane deviendrait le puits à radicaux pour la réactivité de l'alcène.

Enfin, bien qu'elle concerne des températures plus élevées que celles de nos travaux, on peut citer l'étude de Brezinsky et Dryer concernant le mélange n-octane/isobutène [52]. Elle a été menée à 1080 K pour une pression d'une atmosphère dans un réacteur à écoulement. Les auteurs ont eux aussi observé une diminution de la réactivité du n-octane avec l'ajout d'isobutène. Celle-ci est également expliquée par la consommation des radicaux par l'isobutène, le radical isobutényle ainsi formé ne produisant que des espèces peu réactives (allène et radical méthyle) en retour.

III. REACTIVITE DE RADICAUX STABILISES

On a pu voir que la formation de radicaux stabilisés avait une importance dans la réactivité à l'oxydation du toluène ou des alcènes, qu'ils soient seuls ou en mélange. La plupart des discussions concernent l'addition de dioxygène sur ces radicaux. Elle semble en effet responsable de la formation de nombreux produits, mais reste encore mal expliquée, que ce soit dans le cas du radical benzyle ou des radicaux allyliques.

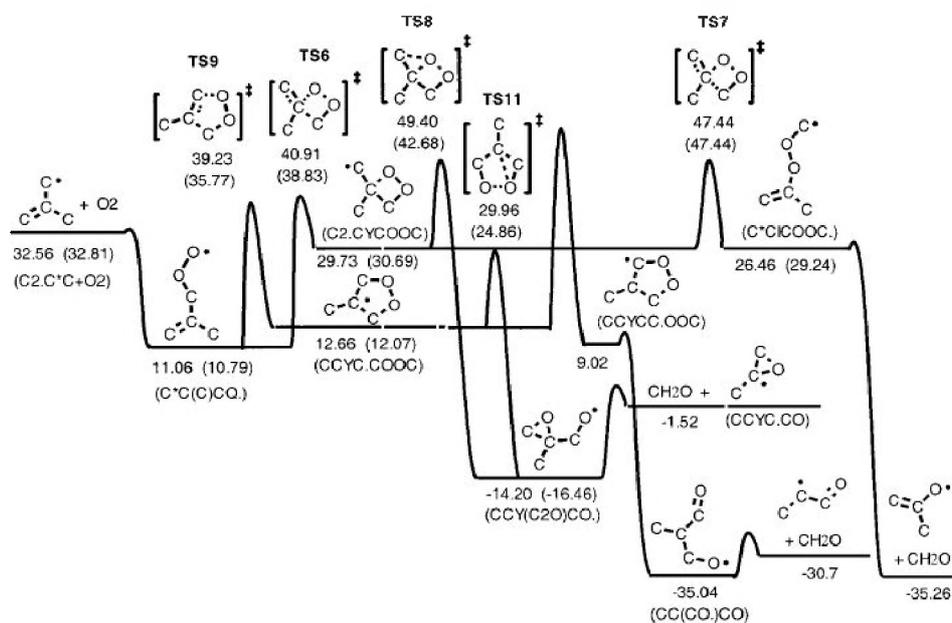
Dans une étude qui fait suite à celle concernant l'ajout de précurseurs des radicaux benzyles à un carburant diesel, Pritchard examine par le biais d'un travail théorique l'importance relative des chemins d'addition de O_2 et de HO_2 à ce radical [53]. Ces chemins sont tous les deux susceptibles d'expliquer la formation de benzaldéhyde et la hausse de réactivité observée, par la formation d'un radical OH. L'étude de l'addition de HO_2 au radical benzyle, donnant le benzylhydroperoxyde qui peut se décomposer en benzaldéhyde et un radical OH, montre qu'aux températures concernées le système restera facilement à l'état d'hydroperoxyde de benzyle, celui-ci ayant un temps de vie important dans ces conditions. La voie d'addition d' O_2 serait donc privilégiée.

Le groupe de Hippler (Université de Karlsruhe, Allemagne) a tenté d'obtenir des données cinétiques pour la réactivité du toluène avec O_2 ainsi qu' HO_2 en tube à ondes de chocs, entre 1050 et 1400 K, et entre 2 et 4 bar [54,55]. L'utilisation de la spectroscopie UV résolue dans le temps leur permet, à l'aide d'un modèle cinétique simple, de déduire des expressions d'Arrhenius pour les constantes de vitesse d'arrachement d'hydrogène sur le toluène, par O_2 et

HO_2 . Pour cela une hypothèse est émise : le radical benzyle ne réagit pas avec O_2 à ces températures.

Ces résultats ont pourtant été contestés par le groupe de Morley (Laboratoires Shell, Royaume-Uni), lors d'une étude cinétique tentant de concilier les résultats obtenus par Hippler et ceux de Walker [56]. Pour concilier les deux jeux de valeurs, ce groupe a été obligé d'utiliser des valeurs dont le facteur pré-exponentiel est trop important. Leur hypothèse pour expliquer cette incohérence est que les deux réactions benzyle + O_2 et benzyle + HO_2 , produisant un radical OH , ne peuvent être négligées. Cette hypothèse leur permet de reproduire les résultats obtenus par le groupe de Hippler, et de les concilier avec ceux du groupe de Walker. Cependant, des incertitudes subsistent, et les amène à envisager la possibilité d'autres voies réactionnelles pour ce système.

Le radical allyle, et l'addition d' O_2 sur celui-ci, ont aussi été étudiés par des théoriciens. Par exemple, les travaux de Bozzelli et al. fournissent des diagrammes d'énergie potentielles pour la réactivité du radical allyle [57] et du radical isobutényle [58] avec le dioxygène, comme à la figure 2.II.



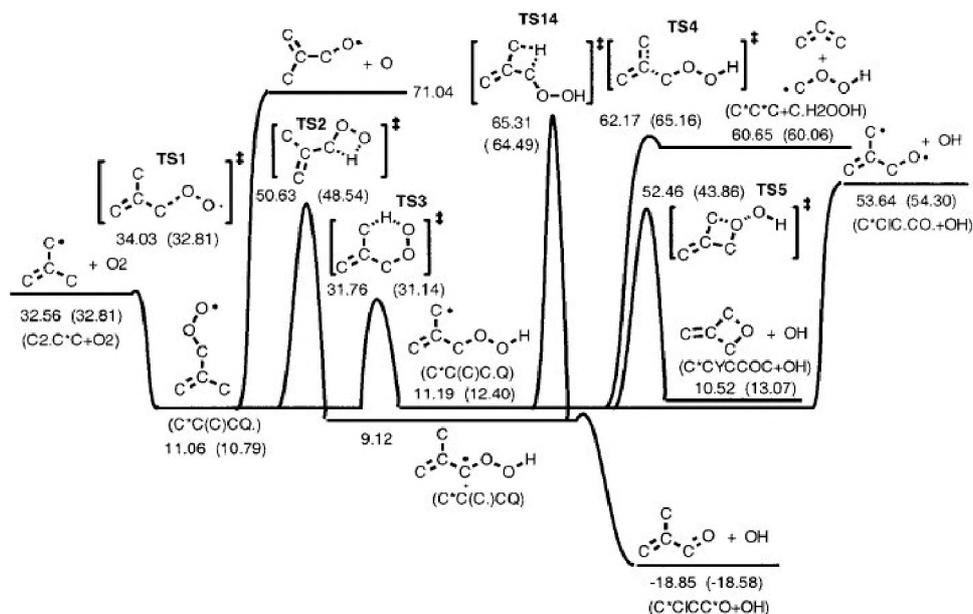


Figure 2.II : Diagramme d'énergie potentielle pour les réactions de recombinaison du radical isobutényle avec le dioxygène [58].

Les mécanismes de réactions du radical peroxyalcényle ainsi formé sont explicités, et les données thermocinétiques associées à ces mécanismes calculées.

Dans une étude théorique consacrée à l'addition d'O₂ aux radicaux propargyle [59], Hahn et al. (Université de Cleveland, Etats-Unis) concluent que les radicaux stabilisés par résonance, tels que l'allyle ou le propargyle, ont une barrière d'énergie potentielle pour l'addition d'O₂, là où les radicaux non-résonants n'en ont pas.

Le même type de comportement est observé dans de moindres mesures lors de l'étude théorique des recombinaisons allyle + méthyle, benzyle + méthyle et benzyle + benzyle par Huang et Dannenberg [60]. Ce travail fournit aussi des données thermodynamiques calculées pour ces mêmes réactions.

Conclusions

L'étude de l'auto-inflammation et l'oxydation de basse température des alcènes a débuté avec des travaux en réacteurs statiques effectués à richesses élevées. Waddington a mis en évidence le chemin réactionnel menant à la formation d'aldéhydes [10], mais un travail important a été effectué par le groupe de Walker dans les années 1970 et 1980, fournissant de précieuses données cinétiques, ainsi que des mécanismes de réaction, grâce à son réacteur alimenté par un mélange hydrocarbure/H₂/O₂ [15]. Les travaux de Leppard [20] ont aussi leur importance, dans la mesure où ils appliquent ces travaux de laboratoire dans un environnement plus appliqué, car plus proche du moteur. On peut néanmoins noter que le schéma communément admis d'oxydation des alcènes à courte chaîne ne suffit pas à expliquer le comportement d'un alcène plus long comme le 1-hexène [19].

L'étude des mélanges a débuté par l'étude du mélange n-heptane/iso-octane, utilisé comme base pour l'échelle d'indice d'octane. De nombreux travaux ont été effectués, et mènent tous à la conclusion que le n-heptane crée rapidement un pool de radicaux qui est inhibé par la présence de l'iso-octane. Les mélanges alcane/alcène et alcane/aromatique ont été moins étudiés, bien que les résultats obtenus par les quelques études publiées [37,46,47] montrent que c'est pour ces mélanges que les interactions les plus importantes ont lieu. Ces études montrent ainsi l'importance des radicaux stabilisés dans les phénomènes de synergie et d'inhibition pouvant exister dans les mélanges.

Le comportement des radicaux stabilisés a ainsi été simulé à l'aide de la modélisation moléculaire, montrant qu'une réactivité du radical benzyle pourrait se manifester aux basses températures [53], mais aussi que les radicaux stabilisés par résonance pouvaient présenter un comportement différent vis-à-vis d'O₂ que les radicaux alkyles, et notamment avoir une barrière d'activation pour son addition [58].

L'ensemble de ces études montre que même si des progrès ont été faits dans la compréhension de l'auto-inflammation et l'oxydation de basses températures des hydrocarbures purs, certains comportements restent difficiles à comprendre et à expliquer, en particulier dans le cas des mélanges.

Références bibliographiques

[1] Walker, R. W., Morley, C.

Basic chemistry of combustion, publié dans *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 35 : *Low-temperature combustion and autoignition*, R. G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, 1997, Chap.I, 1-73.

[2] Ribaucour, M.

Autoinflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation, Habilitation à diriger les recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.

[3] Roubaud-Bernard, A.

Etude de l'oxydation et la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles, Thèse, Université de Sciences et Technologies de Lille, 1999.

[4] Bone, W. A., Haffner, A. E., Rance, H. F.

The slow combustion of ethylene, Proc. Roy. Soc., A143, 1933, 16-37.

[5] Polyak, S. S., Shtern, V. Ya.

Chain reactions of gas-phase hydrocarbon oxidation, Publ. Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1955, 5.

[6] Mulcahy, M. F., Ridge, M. J.

Kinetics of oxidation of propylene. II. Kinetic characteristics of the induction period, Trans. Farad. Soc., 49, 1953, 1297-1312.

[7] Mullen, J. D., Skirrow, G.

Gas-phase oxidation of propylene, Proc. Roy. Soc., A244, 1958, 312-330.

[8] Blundell, A., Skirrow, G.

Gas-phase oxidation of 2-butene, Proc. Roy. Soc., A244, 1958, 331-344.

[9] Skirrow, G.

Gas-phase oxidation of 1-hexene, Proc. Roy. Soc., A244, 1958, 345-354.

[10] Ray D. J. M., Ruiz Diaz, R., Waddington, D. J.

Gas-Phase oxidation of butene-2 : the role of acetaldehyde in the reaction, Proc. Comb. Inst., 14, 1973, 259-266.

[11] Knox, J. H.

New mechanism for the low-temperature oxidation of hydrocarbons in the gas-phase, Combust. Flame, 9, 1965, 297-310.

[12] Baker, R. R., Baldwin, R. R., Fuller, A. R., Walker, R. W.

Addition of $n-C_4H_{10}$ and C_4H_8 to slowly reacting mixtures of hydrogen and oxygen at 480°C, J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1, 71(4), 1975, 736-755.

[13] Baker, R. R., Baldwin, R. R., Walker, R. W.

Addition of i -butane to slowly reacting mixtures of hydrogen and oxygen at 480°C, J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1, 74(9), 1978, 2229-2251.

[14] Baldwin, R. R., Bennett, J. P., Walker, R. W.

Addition of pentenes to slowly reacting mixtures of hydrogen and oxygen at 480°C, J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1, 76, 1980, 2396-2412.

[15] Baldwin, R. R., Walker, R. W.

Elementary reactions in the oxidation of alkenes, Proc. Comb. Inst. 18, 1981, 819-829.

[16] Baldwin, R. R., Hisham, M. W. M., Walker, R. W.

Elementary reactions involved in the oxidation of propene : Arrhenius parameters for the reaction $HO_2 + C_3H_6 = C_3H_6O + OH$, Proc. Comb. Inst. 20, 1984, 743-750.

[17] Gulati, S. K., Mather, S., Walker, R. W.

Arrhenius parameters for the addition of HO_2 radicals to pent-1-ene, hex-1-ene, and cis- and trans-hex-2-ene over the range 400-520 °C, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 83(11), 1987, 2171-2179.

[18] Stothard, N. D., Walker, R. W.

Arrhenius parameters for the addition of HO_2 radicals to (E)-but-2-ene over the range 400-520 °C, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86(12), 1990, 2115-2119.

[19] Leppard, W. R.

A comparison of olefin and paraffin autoignition chemistries : a motored-engine study, SAE Paper 892081.

[20] Leppard, W. R.

The chemical origin of fuel octane sensitivity, SAE Paper 902137.

[21] Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Leppard, W. R.

Autoignition chemistry of C₄ olefins under motored engine conditions : A comparison of experimental and modeling results, SAE Paper 912315.

[22] Dagaut, P., Cathonnet, M., Gaillard, F., Boettner, J. C., Rouan, J. P., James, H.

Kinetic study of ethylene oxidation in a jet-stirred reactor, Progress in Astronautics and Aeronautics, 105, 1986, 377-393.

[23] Dagaut, P., Boettner, J. C., Cathonnet, M.

Ethylene pyrolysis and oxidation : a kinetic modeling study, Int. J. Chem. Kin., 22(6), 1990, 641-664.

[24] Dagaut, P., Cathonnet, M., Boettner, J. C.

Experimental study and kinetic modeling of propene oxidation in a jet stirred flow reactor, J. Phys. Chem, 92(3), 1988, 661-671.

[25] Dagaut, P., Cathonnet, M., Boettner, J. C.

A kinetic modeling study of propene oxidation in JSR and flame, Comb. Sci. Tech., 83(4-6), 1992, 167-185.

[26] Dagaut, P., Cathonnet, M.

Isobutene oxidation and ignition. Experimental and detailed kinetic modeling study, Comb. Sci. Tech., 137(1-6), 1998, 237-275.

[27] Dagaut, P., Cathonnet, M.

The oxidation of 1,3-butadiene. Experimental results and kinetic modeling, Comb. Sci. Tech., 140(1-6), 1998, 225-257.

[28] Yahyaoui, M., Djebaïli-Chaumeix, N., Paillard, C. E., Touchard, S., Fournet, R., Glaude, P. A., Battin-Leclerc, F.

Experimental and modelling study of 1-hexene oxidation behind reflected shock waves, Proc. Comb. Instit., 30, 2004, sous presse.

[29] Heyberger, B., Battin-Leclerc, F., Warth, V., Fournet, R., Côme, G. M., Scacchi, G.

Comprehensive mechanism for the gas-phase oxidation of propene, Combust. Flame, 126(4), 2001, 1780-1802.

[30] Heyberger, B., Belmekki, N., Conraud, V., Glaude, P. A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F.

Oxidation of small alkenes at high temperatures, Int. J. Chem. Kin., 34(12), 2002, 666-677.

[31] Touchard, S., Fournet, R., Glaude, P. A., Warth, V., Battin-Leclerc, F., Vanhove, G., Ribaucour, M., Minetti, R.

Modeling of the oxydation of large alkenes at low temperature, Proc. Comb. Inst., 30, 2004, sous presse.

[32] Ribaucour, M., Minetti, R., Sochet, L. R.

Autoignition of n-pentane and 1-pentene : experimental data and kinetic modeling, Proc. Comb. Instit., 27, 1998, 345-351.

[33] Minetti, R., Roubaud, A., Therssen, E., Ribaucour, M., Sochet, L. R.

The chemistry of pre-ignition of n-pentane and 1-pentene, Combust. Flame, 118, 1999, 213-220.

[34] Chen, C. J., Bozzelli, J. W.

Kinetic analysis for HO₂ addition for ethylene, propene, and isobutene, and thermochemical parameters of alkyl hydroperoxides and hydroperoxide alkyl radicals, J. Phys. Chem. A, 104, 2000, 4997-5012.

[35] Stark, M.S.

Epoxidation of alkenes by peroxy radicals in the gas-phase : structure-activity relationships, J. Phys. Chem. A, 101, 1997, 8296-8301.

[36] Stark, M. S.

Addition of peroxy radicals to alkenes and the reaction of oxygen with alkyl radicals, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 4162-4170.

[37] Leppard, W. R.

The autoignition chemistries of primary reference fuels, olefin/paraffin binary mixtures, and non-linear octane blending, SAE Paper 922325.

[38] Filipe, D. J., Li, H. L., Miller, D. L., Cernansky, N. P.

The reactivity behavior of n-heptane and iso-octane blends in a motored knock research engine, SAE Paper 920807.

[39] Li, H. L., Prabhu, S. K., Miller, D. L., Cernansky, N. P.

Autoignition chemistry studies on primary reference fuels in a motored engine, SAE Paper 942062.

[40] Dagaut, P., Reuillon, M., Cathonnet, M.

High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 1. n-heptane and iso-octane, Combust. Sci. Tech., 95, 1994, 233-260.

[41] Fieweger, K., Pfahl, U., Adomeit, G.

Self-ignition of SI-engine model fuels: A shock tube investigation at high pressure, Combust. Flame, 109(4), 1996, 599-619.

[42] Callahan, C.V., Held, T. J., Dryer, F. L., Minetti, R., Ribaucour, M., Sochet, L. R., Faravelli, T., Gaffuri, P., Ranzi, E.

Experimental data and kinetic modeling of primary reference fuel mixtures, Proc. Comb. Instit., 26, 1996, 739-746.

[43] Griffiths, J. F., Halford-Maw, P. A., Mohamed, C.

Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock, Combust. Flame, 111, 1997, 327-337.

[44] Halstead, M. P., Kirsch, L. J., Quinn, C. P.

The autoignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures – Fitting of a mathematical model, Combust. Flame, 30, 1977, 45-60.

[45] Dempster, N. M., Shore, P. R.

An investigation into the production of hydrocarbon emissions from a gasoline engine tested on chemically defined fuels, SAE Paper 900354.

[46] Ciajolo, A., D'anna, A., Mercogliano, R.

Slow-combustion of n-heptane, iso-octane, and a toluene/n-heptane mixture, Combust. Sci. Tech., 90, 1993, 357-371.

[47] Clothier, P. Q. E., Delin Shen, Pritchard, H. O.

Stimulation of diesel-fuel ignition by benzyl radicals, brief communication, Combust. Flame, 101, 1995, 383-386.

[48] Klotz, S. D., Brezinsky, K., Glassman, I.

Modeling the combustion of toluene/butane blends, Proc. Comb. Instit., 27, 1998, 337-344.

[49] CONCAWE

Fuel quality and emissions, CONCAWE Review, 12, 2003, 8-11.

[50] Garner, F. H., Long, R., Webster, G. A.

The vaporphase oxidation of 2,4,4-trimethylpentene-1 and mixtures of this with n-heptane, Proc. Combust. Instit., 5, 1955, 541-545.

[51] Bradow, R. L., Alperstein, M.

Analytical investigations of isooctane and diisobutylene slow combustion in an Otto-cycle engine, Combust. Flame, 11, 1967, 26-34.

[52] Brezinsky, K., Dryer, F. L.

A flow reactor study of the oxidation of iso-butylene and an iso-butylene/n-octane mixture, Combust. Sci. Tech., 45, 1986, 225-232.

[53] Davis, W. M., Heck, S. M., Pritchard, H. O.

Theoretical study of benzyl radical reactivity in combustion systems, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 1998, 2725-2728.

- [54] Eng, R. A., Fittschen, G., Hibomvschi, P., Hippler, H., Unterreiner, A.-N.
Kinetic investigations of the reaction of toluene with oxygen, 21st International Symposium on Shock Waves, Great Keppel Island, 1997.
- [55] Eng, R. A., Fittschen, G., Gebert, A., Hibomvschi, P., Hippler, H., Unterreiner, A.-N.
Kinetic investigations of the reactions of toluene and of p-xylene with molecular oxygen between 1050 and 1400 K, Proc. Combust. Instit., 27, 1998, 211-218.
- [56] Lilley, L., Morley, G.
Reinterpretation of toluene oxidation in some shock tube experiments : the significance of the reaction of benzyl radicals with O₂, Work In Progress Poster, International Symposium on Combustion, 28, 2000.
- [57] Bozzelli, J. W., Lee, J.
Thermochemical and kinetic analysis of the allyl radical with O₂ reaction system, Abstracts of papers, 227th ACS national meeting, Anaheim, 2004.
- [58] Chen, C. J., Bozzelli, J. W.
Thermochemical property, pathway and kinetic analysis on the reactions of allylic isobutenyl radical with O₂ : An elementary reaction mechanism for isobutene oxidation, J. Phys. Chem. A, 104, 2000, 9715-9732.
- [59] Hahn, D. K., Klippenstein, S. J., Miller, J. A.
A theoretical analysis of the reaction between propargyl and molecular oxygen, Faraday Discuss., 119, 2002, 79-100.
- [60] Huang, X. L., Dannenberg, J. J.
Theoretical studies of radical recombination reactions. 4. An AM1/GI study of reactions of benzylic and allylic radicals. An intrinsic barrier to bond formation, J. Org. Chem., 56, 1991, 6367-6371.

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE : LA MACHINE A COMPRESSION RAPIDE

I. Historique des Machines à Compression Rapide	51
II. Description de la Machine à Compression Rapide	53
a) Configuration de la machine	53
b) Amortisseur hydraulique	55
c) Acquisition des signaux	56
d) Préparation des mélanges	56
III. La chaîne d'analyse	57
a) Le système de prélèvement	57
b) Identification des intermédiaires réactionnels	59
c) Dosage des intermédiaires réactionnels	60
IV. Grandeurs expérimentales déterminées	60
a) La température	60
b) Les délais d'inflammation	64
c) Les concentrations de produits	64
d) Dosage du formaldéhyde	65
V) Validation des mesures et fiabilité	66
a) Fiabilité des mesures de délais	66
b) Fiabilité des mesures quantitatives	69
Conclusions	71
Références Bibliographiques	72

L'utilisation de machines à compression rapide pour des études cinétiques constitue l'aboutissement d'une démarche déjà ancienne visant à maîtriser l'origine du cliquetis dans les moteurs.

I. HISTORIQUE DES MACHINES A COMPRESSION RAPIDE

A l'origine, les machines à compression rapide furent inventées pour obtenir l'auto-inflammation après une compression rapide unique, dans des conditions plus faciles à contrôler que dans le cas d'un moteur tout en restant assez proches. Les caractéristiques de ces premières machines ont été particulièrement bien décrites en 1948 dans un rapport technique américain que nous résumons ci-dessous [1].

Les conditions indispensables pour étudier des délais d'inflammation courts représentatifs de l'auto-inflammation en conditions moteur ont été reconnues rapidement. Ce sont :

- (1) une compression la plus rapide possible,
- (2) pas de rebond du piston en fin de course,
- (3) pas de lubrification du cylindre,
- (4) une mesure précise de la pression et de la position du piston en fonction du temps,
- (5) un taux de compression, une pression et une température initiales variables.

La compression rapide est nécessaire pour réduire les pertes de chaleur, s'approcher des conditions adiabatiques et étudier les mélange à délais d'inflammation courts. Le rebond du piston en fin de course doit être absolument évité car il s'accompagne d'un refroidissement adiabatique du contenu du cylindre, origine d'une grande incertitude sur la valeur des températures et des délais.

Les premières études de la température d'auto-inflammation des gaz par compression rapide sont celles de Falk réalisées en 1906 à la suggestion de Nernst [2]. C'est la chute d'un poids qui enfonçait le piston dans le cylindre de compression. La machine de Falk qui ne permettait pas la mesure directe de la pression dans le cylindre ne put fournir la preuve de l'existence d'un délai d'auto-inflammation. La méthode de la compression adiabatique fut ensuite expérimentée par Dixon et al en 1914 [3]. Leur machine était actionnée par un lourd balancier qui pouvait être arrêté par des cales en bois à une position prédéfinie de la course du piston. Ceci limitait considérablement le rebond important de la machine de Falk. Un accès optique permettait l'enregistrement des effets lumineux sur un film photographique fixé à une roue d'un mètre de

circonférence tournant à 60 tours par seconde. A partir des enregistrements photographiques, ces auteurs reconnurent pour la première fois l'existence d'un délai d'auto-inflammation qu'ils appelèrent "période de pré-inflammation" de l'ordre de 10 millisecondes dont la longueur dépendait de la pression. Encouragés par ce succès, ils reconstruisirent l'appareil de Falk en une version de dimensions supérieures, afin de diminuer le refroidissement par les parois de la masse centrale de gaz, et sans lubrification. Elle était actionnée par la chute d'un poids de 76 kg. Malgré de nombreux perfectionnements, ils ne purent s'affranchir du rebond important de la technique de Falk et ne disposaient toujours pas de moyen fiable pour mesurer la pression à l'intérieur du cylindre. Dans ces conditions, les déterminations de la température d'inflammation étaient ambiguës et la mesure précise des délais impossible.

La première machine à compression rapide sans rebond a été construite par Cassel en 1916 [4]. Il fit remarquer que le refroidissement adiabatique de la charge qui se produit si le piston est libre de rebondir à la fin de la compression est suffisant pour inhiber une explosion naissante. Le piston était également actionné par la chute d'un poids mais un système astucieux de freins maintenait le poids dans sa position finale. Le mouvement du piston était enregistré par un stylet sur un cylindre tournant recouvert de noir de carbone. La première machine qui permit la mesure de la pression dans le cylindre est celle construite par H. R. Ricardo et utilisée par Tizard et Pye [5]. On avait enfin une démonstration convaincante de l'existence d'un délai d'inflammation. Le piston était entraîné par un volant très lourd tournant à 360 tours par minute. Ce système était peu performant à cause de son inertie et un temps de compression de 140 millisecondes qui ne permettait pas de s'approcher de l'adiabaticité, contrairement aux techniques de Falk et de Cassel.

En 1925, une autre machine à compression rapide fut construite par Pignot en France sur le modèle d'une des machines de Dixon. On peut trouver une description de cette machine dans une publication de Aubert [6]. Malgré de nombreux et ingénieux perfectionnements, Pignot fut incapable d'empêcher un rebond à la fin de la compression. Quelques années plus tard, en 1929, l'appareil de Tizard et Pye fut remis en route, cette fois par Fenning et Cotton [7] pour une série étendue d'expériences sur les températures d'inflammation. Malheureusement, ils ne purent tirer de conclusions de leurs mesures tant le comportement de la machine était erratique. Les irreproductibilités étaient attribuées à des effets de surface, des particules fines en suspension et des frottements. Ils firent d'intéressantes modifications à la machine de Tizard et Pye mais sans amélioration importante de la reproductibilité. En 1930, Smith et Hottel

utilisèrent pour la première fois de l'air comprimé au lieu d'un poids ou d'un volant pour actionner le piston [8]. Ces auteurs furent incapables d'empêcher le rebond. Leur appareil ne permit pas d'effectuer des mesures fiables mais contribua grandement à l'amélioration de la technique d'auto-inflammation par compression telle qu'elle est utilisée aujourd'hui.

Les travaux récents les plus importants qui ont été publiés sur la chimie d'auto-inflammation par compression rapide ont été obtenus à partir de 5 machines dont quelques caractéristiques sont reprises dans le tableau 3.1 :

	P_{MAX} (kPa)	T_{MAX} (K)	ρ	t_{COMP} (ms)
University of Michigan	>2000	2000	16-37	100
Leeds University	2000	1000	<14.6	22
M.I.T.	7000	1200	19	10-30
University of Ireland	4000	1060	13.4	<22
U.S.T.L.	2200	950	9,3	20-60

Tableau 3.1 : Principales machines à compression rapide dans le monde, ainsi que leurs domaines paramétriques.

Il existe beaucoup d'autres machines à compression rapide mais elles ne conviennent généralement pas à la détermination des températures d'inflammation ni des délais car rien n'est prévu pour empêcher le piston d'inverser son mouvement après la compression.

II. DESCRIPTION DE LA MACHINE A COMPRESSION RAPIDE

La Machine à Compression Rapide de Lille, développée entre 1988 et 1992, a été décrite en détail plusieurs fois par le passé [9,10,11,12]. Ici ne seront donc rappelées que les caractéristiques principales de sa conception et de son fonctionnement. Son originalité réside surtout en sa capacité à effectuer des analyses chimiques détaillées pendant le délai d'auto-inflammation.

a) Configuration de la machine

La machine à compression rapide de Lille est constituée de deux éléments : le piston moteur et le piston compresseur (figure 3.1a). Leur mouvement est couplé par un chariot-came d'une forme particulière (figure 3.1b). Le piston moteur est entraîné par de l'air comprimé. Il est solidaire du chariot-came. Après avoir rempli le cylindre moteur d'air comprimé et la chambre de combustion avec une charge initiale de mélange hydrocarbures/«air», l'utilisateur déclenche la compression par abaissement du doigt pneumatique et l'acquisition des signaux par l'ordinateur. Le chariot-came, entraîné par le piston moteur, coulisse alors sur ses galets, et le

galet solidaire du piston compresseur se déplace dans la rainure de la came, provoquant le déplacement du piston compresseur.

Les caractéristiques géométriques de la chambre de combustion, construite en acier inoxydable, sont les suivantes :

Diamètre : 50 mm

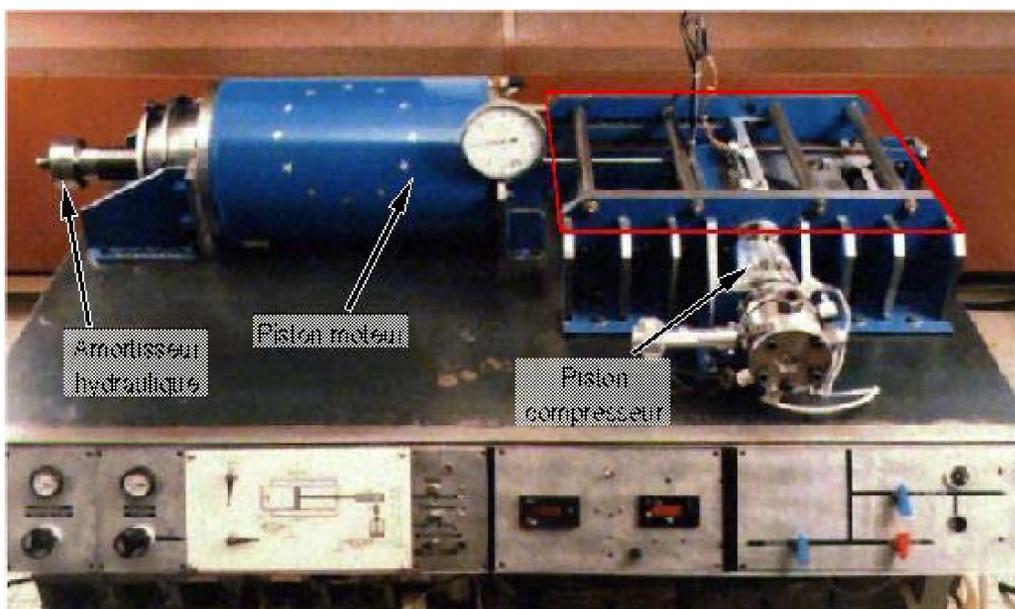
Profondeur au point mort haut : 19,3 mm

Course : 200 mm

Volume au point mort haut : 38 cm³

Température initiale de la chambre de combustion : 353 K.

Une des originalités de cette MCR est sa conception en angle droit, inspirée de la MCR de Poitiers [13]. Cette conception présente l'avantage du découplage des mouvements des pistons moteur et compresseur, ce qui garantit la constance du volume de la chambre en fin de compression tout en évitant le phénomène de rebond. En effet, lorsque le piston moteur arrive en fin de sa course, la rainure de la came est droite, ce qui implique que même si le piston moteur rebondit, cela n'affectera pas le mouvement du piston compresseur. Une autre originalité de la MCR de Lille est qu'elle est équipée de hublots en quartz, qui peuvent être utilisés lors d'expériences de diagnostics optiques.



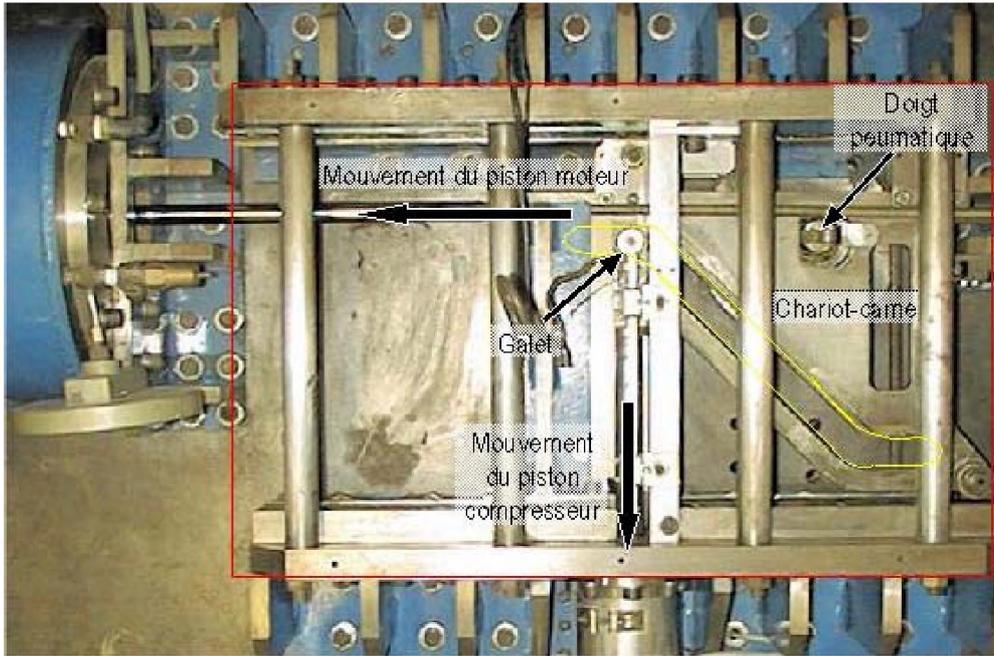


Figure 3.1a : Vue d'ensemble de la MCR. Figure 3.1b : Vue du couplage de mouvement

b) Amortisseur hydraulique

La masse et la vitesse de déplacement du chariot-came pendant la compression impliquent que l'énergie cinétique à dissiper pour freiner l'ensemble à la fin de la compression est considérable. Un amortisseur a donc été conçu spécialement dans ce but. Il agit en deux temps, tout d'abord par un effet hydraulique, puis à l'aide d'un ressort mécanique, comme illustré à la figure 3.2.

Tout d'abord, le choc est encaissé par un tampon en caoutchouc. Puis le piston moteur se déplace dans une cavité conique qui se resserre, laquelle est remplie d'huile. L'augmentation de pression d'huile due à la réduction du jeu radial, ainsi que la turbulence des mouvements de fluide engendrés par le déplacement du piston accroît le pouvoir freinant de l'huile. Plus la cavité se resserre, plus la pression est importante, plus la turbulence est importante, et plus le piston est freiné. Un ressort de rappel assure le retour de l'amortisseur à sa position initiale lorsque la machine est ramenée au point mort bas.

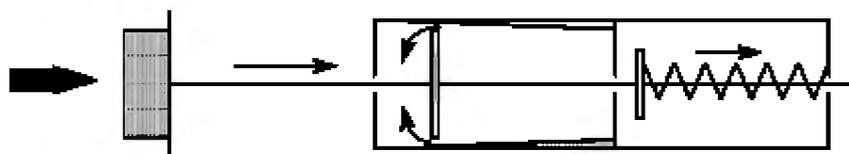


Figure 3.2 : Schéma de principe de l'amortisseur hydraulique de la MCR [11].

c) Acquisition des signaux

La pression, l'émission lumineuse et le déplacement du piston sont enregistrés par un ordinateur avec un pas temporel de 40 μ s. La pression de la chambre de combustion est mesurée par un capteur piézoélectrique KISTLER 601 A relié à un amplificateur de charge. L'émission lumineuse est mesurée à travers un hublot en quartz par un photomultiplicateur RCA IP21 équipé d'un filtre bleu centré sur 4000 Å. Le déplacement du piston est suivi par un opto-coupleur HOA 20001-001 Honeywell. Celui-ci est constitué d'une diode infrarouge et d'un récepteur solidaires du piston compresseur, qui se déplacent devant un peigne optique fixe. Les signaux analogiques des trois capteurs sont convertis en signaux numériques avant d'être acquis par l'ordinateur.

d) Préparation des mélanges

Les mélanges gazeux hydrocarbures/« air » sont préparés dans un banc de dilution par la méthode des pressions partielles. Les hydrocarbures liquides sont introduits par évaporation à l'intérieur d'une ampoule. L'hydrocarbure, une fois introduit dans l'ampoule, subit trois dégazages à l'azote liquide successifs afin de supprimer d'éventuels gaz solubilisés. Les pressions partielles en hydrocarbures, en oxygène, et en gaz inerte ont été calculées pour introduire dans la chambre de combustion des mélanges de richesse globale 1 et une dilution de l'oxygène par les gaz inertes égale à celle de l'air suivant :

Pour le toluène seul : $C_7H_8 + 9 (O_2 + 3,76 \text{ inerte})$

Pour l'iso-octane seul : $C_8H_{18} + 12,5 (O_2 + 3,76 \text{ inerte})$

Pour le 1-hexène seul : $C_6H_{12} + 9 (O_2 + 3,76 \text{ inerte})$

Pour le n-heptane seul : $C_7H_{16} + 11 (O_2 + 3,76 \text{ inerte})$

Par exemple, pour le mélange de référence iso-octane/toluène 65/35, la composition est :

$0,35 C_7H_8 + 0,65 C_8H_{18} + 11,28 (O_2 + 3,76 \text{ inerte})$

Les gaz inertes sont constitués d'un mélange d'azote et de dioxyde de carbone ou d'argon de composition variable afin de couvrir en fin de compression une gamme de températures comprises entre 615 et 860 K. A titre d'exemple, la composition utilisées dans le cas de l'étude du mélange iso-octane/toluène 65/35 est reportée au tableau 3.2.

	x_{Ar}	x_{N_2}	x_{CO_2}	x_{O_2}	$x_{toluène}$	$x_{iso-octane}$	T_c obtenue (K)
1	0,7756	0	0	0,2062	0,0064	0,0119	849 K
2	0,7213	0,0543	0	0,2062	0,0064	0,0119	832 K
3	0,6593	0,1163	0	0,2062	0,0064	0,0119	818 K
4	0,5817	0,1939	0	0,2062	0,0064	0,0119	797 K
5	0,4987	0,2769	0	0,2062	0,0064	0,0119	778 K
6	0,3878	0,3878	0	0,2062	0,0064	0,0119	756 K
7	0,2451	0,5305	0	0,2062	0,0064	0,0119	731 K
8	0,1551	0,6205	0	0,2062	0,0064	0,0119	714 K
9	0	0,7756	0	0,2062	0,0064	0,0119	690 K
10	0	0,698	0,0776	0,2062	0,0064	0,0119	674 K
11	0	0,5972	0,1784	0,2062	0,0064	0,0119	654 K
12	0	0,4886	0,287	0,2062	0,0064	0,0119	635 K
13	0	0,3568	0,4188	0,2062	0,0064	0,0119	617 K

Tableau 3.2 : Composition des gaz introduits dans la MCR pour l'étude du mélange iso-octane/toluène 65/35.

Une campagne de mesure de délais d'auto-inflammation effectuée sur un carburant donné comprend la mesure des délais de flamme froide et d'auto-inflammation d'une dizaine de mélanges dont les compositions en inerte différentes permettent d'obtenir la gamme de température en fin de compression. Pour chaque mélange, la pression au point mort haut est variée en modifiant la charge initiale. Chaque mesure de délais est effectuée plusieurs fois sur le même mélange à la même pression initiale.

III. LA CHAÎNE D'ANALYSE

a) Le système de prélèvement

La MCR de Lille offre la possibilité supplémentaire d'obtenir des prélèvements du milieu réactif pendant le délai d'auto-inflammation. Le système d'échantillonnage de la machine à compression rapide fonctionne de la façon suivante (figure 3.3) : Un pointeau métallique entraîné par ressort est fixé sur l'ouverture supérieure de la chambre de combustion ordinairement fermée par un bouchon. Dans sa configuration initiale, il est retenu en position haute par un électro-aimant. La coupure de l'alimentation de cet électro-aimant par le système d'acquisition à un instant pré-défini du délai d'auto-inflammation libère le pointeau pour percer un diaphragme d'aluminium. Le mélange réactionnel se détend alors dans une chambre d'échantillonnage séparable.



Figure 3.3 : Dispositif de prélèvement de la MCR.

La chute de pression est brutale, de l'ordre de la milliseconde, engendrant un arrêt immédiat de l'activité chimique. La figure 3.4 représente la comparaison du profil pression-temps avec et sans prélèvement. Les délais d'auto-inflammation sont toujours vérifiés en conditions de prélèvement afin de s'assurer que le dispositif n'influe pas sur la réactivité du mélange étudié. En effet, la faible variation de volume due au remplacement du bouchon par la membrane en aluminium entraîne une variation du taux de compression, et donc une faible variation de la pression au point mort haut. De plus, lors de chaque campagne de mesure, un prélèvement est effectué juste avant la fin de la compression et analysé afin de s'assurer que le mélange n'a pas réagi avant le point mort haut.

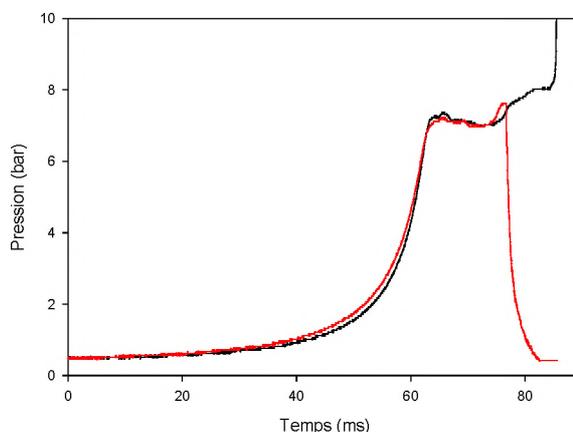


Figure 3.4 : Comparaison des profils de pression avec prélèvement (rouge) et sans prélèvement (noir) dans le cas du 1-hexène, charge $P_0 = 46,6$ kPa, $T_c = 710$ K.

L'échantillon prélevé est concentré avant l'analyse par une recompression lente dans un cylindre chauffé à 393 K afin d'améliorer la sensibilité de la détection. Dans le cadre de notre étude, l'utilisation de toluène laisse présager la formation de produits peu volatils. Par mesure de précaution, la chambre de prélèvement a été chauffée à 383 K afin d'éviter les condensations. Un ensemble de thermocouples a été installé à 5 emplacements différents de la surface de la chambre de prélèvement pour vérifier la valeur et l'homogénéité de la température. Le transfert des échantillons vers les chromatographes d'analyse se fait par une seringue à gaz préchauffée à 353 K.

b) Identification des intermédiaires réactionnels

L'analyse qualitative des échantillons récoltés est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Hewlett Packard GI800A). Du fait de la grande différence de masse molaire entre les intermédiaires récoltés (allant d'un atome de carbone à une dizaine), deux colonnes capillaires différentes sont utilisées : Une colonne CP-Porabond Q (copolymère de styrène et de divinylbenzène greffé, épaisseur de phase : 5 µm, longueur : 50 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) pour l'identification des hydrocarbures légers (C_1 à C_7), et une colonne HP-5 (copolymère de diphénylpolsiloxane (5%) et de diméthylpolsiloxane (95%) greffé, épaisseur de phase : 1,05 µm, longueur : 50 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) pour l'identification des hydrocarbures plus lourds (à partir de C_7).

L'identification des intermédiaires réactionnels détectés se fait sur la base de leurs spectres de masse, soit par recherche dans la bibliothèque de spectres de l'appareil, soit par comparaison avec des recueils de spectres de masse [14], ou enfin par écriture de leur schéma de fragmentation et analyse détaillée des spectres.

Les programmations de température sont :

Pour l'analyse des légers :	Température initiale : 40 °C pendant 20 mn
	Rampe de 3 °C/mn jusque 130 °C, palier de 30 mn
	Rampe de 3 °C/mn jusque 250 °C, palier de 30 mn
Pour l'analyse des lourds :	Température initiale : 40 °C pendant 5 mn
	Rampe de 1°C/mn jusque 230 °C, palier de 30 mn

c) Dosage des intermédiaires réactionnels

La quantification des intermédiaires identifiés se fait à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard 5890 Series II équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) ainsi que d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le schéma du dispositif d'analyses est présenté en figure 3.5. Celui-ci comprend deux injecteurs à diviseur de flux et 3 colonnes capillaires. Ces 3 colonnes sont une CP-Porabond Q et une HP-5 identiques à celles utilisées pour l'identification, ainsi qu'un tamis moléculaire CP-molsieve 5 Å (épaisseur de phase : 30 µm, longueur : 10 m, diamètre intérieur : 0,32 mm) pour la séparation des gaz permanents.

Une analyse type se déroule de la manière suivante : L'échantillon recomprimé est injecté dans la colonne adéquate (Porabond Q pour les légers, HP-5 pour les lourds). Dans sa configuration initiale, la vanne 1 envoie les produits qui sortent de cette colonne sur le tamis moléculaire, puis sur le TCD. Lorsque les gaz permanents et le monoxyde de carbone sont sortis de la colonne, la vanne 1 est commutée afin d'envoyer tous les intermédiaires réactionnels sur le FID. Après analyse, le tamis est nettoyé par un balayage de gaz vecteur en sens inverse (backflush) en commutant la vanne 2, et ceci afin d'éviter sa contamination par des composés fortement adsorbés (CO₂, H₂O, hydrocarbures, aldéhydes etc).

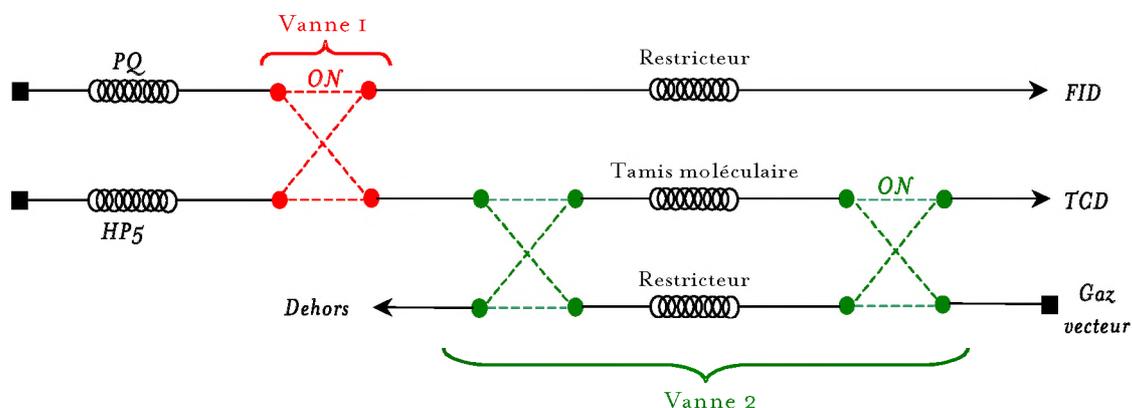


Figure 3.5 : Schéma du dispositif d'analyses quantitatives [15].

IV. GRANDEURS EXPERIMENTALES DETERMINEES

a) La température

La température utilisée pour définir les conditions d'auto-inflammation dans la machine à compression rapide est calculée à partir des relevés expérimentaux selon un modèle de cœur adiabatique. Son expression découle directement de celle de la température adiabatique [15].

La température adiabatique T_A

On considère que la compression d'un mélange gazeux idéal de l'état initial (point mort bas PMB) à l'état final (point mort haut PMH) est un processus isentropique, c'est-à-dire sans perte de chaleur et réversible. La conservation de l'énergie par un processus sans flux de chaleur vers l'extérieur appliqué à un gaz parfait qui ne subit qu'une variation de volume implique que $C_v dT = -PdV$, expression dans laquelle C_v est une chaleur molaire à volume constant du gaz, fonction de la température. En utilisant les relations classiques pour une mole de gaz $PV = RT$, $C_p - C_v = R$ et $C_p/C_v = \gamma$ où R est la constante des gaz parfaits et γ le rapport des chaleurs molaires à pression et volume constants on obtient :

$$\frac{1}{1-\gamma} \times \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$$

La température varie de T_{PMB} à la température adiabatique T_A et le volume de V_{PMB} à V_{PMH} . Par intégration et en posant $\rho = V_{PMB}/V_{PMH}$ pour le taux de compression, on obtient l'expression :

$$\int_{T_{PMB}}^{T_A} \frac{1}{\gamma-1} \times \frac{dT}{T} = \ln \rho \quad (1)$$

Le rapport des chaleurs molaires γ est écrit sous la forme d'un polynôme dans le formalisme de la NASA :

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (2)$$

Quand ils ne se trouvent pas dans la littérature, les coefficients a_i du polynôme sont calculés avec le logiciel THERM [I6] dont le principe repose sur la théorie d'additivité des groupes de Benson [I7]. Les mélanges gazeux sont des mélanges de gaz parfaits dont la chaleur molaire C_p se calcule à partir des chaleurs molaires C_{p_i} de chaque constituant suivant la loi idéale :

$$C_p = \sum_i x_i C_{p_i} \quad (3)$$

avec x_i la fraction molaire du constituant i .

La température adiabatique T_A est obtenue en utilisant les équations (1), (2) et (3) dans un processus itératif. Les seules données nécessaires sont, outre le taux de compression de la machine (ρ), les propriétés thermiques du gaz (γ) et la température au point mort bas (T_{PMB}), mais pas la pression.

C'est en faisant varier la chaleur molaire du mélange initial que l'on arrive à faire varier la température en fin de compression. Ainsi, le remplacement de l'azote de l'air par l'argon diminue la chaleur molaire tandis que son remplacement par du dioxyde de carbone l'élève.

La pression adiabatique P_A peut être calculée à partir de la température adiabatique :

$$P_a = P_{PMB} \times \frac{T_A}{T_{TMB}} \times \rho$$

Il apparaît que la pression mesurée est toujours inférieure à la pression adiabatique, à cause des pertes thermiques. Celles-ci résultent d'un flux de chaleur vers les parties métalliques plus froides et affectent surtout la couche de gaz près des parois.

La température de cœur T_c

On admet qu'un noyau de gaz (le cœur) n'est pas affecté immédiatement par des pertes thermiques. Le flux de chaleur qui est très rapide entre la couche de gaz en contact des parois et l'extérieur serait beaucoup plus lent entre le centre de la chambre et les couches de gaz près des parois. Les pertes de chaleur auraient pour conséquence de réduire progressivement le volume d'un cœur adiabatique dont la température, en absence de réaction chimique, resterait constante jusqu'à sa disparition complète. La température du cœur adiabatique appelée ici température de cœur T_c est calculée à partir de la relation utilisée pour le calcul de la température adiabatique :

$$\frac{1}{1-\gamma} \times \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$$

T varie de T_{PMB} à la température de cœur T_c et V du volume au point mort bas au volume de cœur. Comme le volume du cœur adiabatique au point mort haut n'est pas connu, l'expression est intégrée par rapport à la pression en utilisant la loi des gaz parfaits. En intégrant depuis la pression au point mort bas (P_{PMB}) jusqu'à la pression du cœur au point mort haut (P_{PMH}), on trouve :

$$\int_{T_{TMB}}^{T_C} \frac{\gamma}{\gamma-1} \times \frac{dT}{T} = \ln \frac{P_{PMH}}{P_{PMB}} \quad (4)$$

La température de cœur T_C est obtenue par un processus itératif utilisant les équations (2), (3) et (4).

Le modèle de cœur adiabatique a permis de rationaliser les résultats obtenus et est généralement admis [18,19,20]. Le temps de compression de la MCR a été délibérément fixé à une valeur supérieure au temps minimal accessible : 60 ms au lieu de 20 ms, afin de limiter les mouvements de fluides en fin de compression et ne pas engendrer de pertes thermiques par convection. Des études effectuées dans un moteur entraîné à accès optique [21] ont montré que pour un régime de 1000 tr/min qui correspond à un temps de compression de 30 ms, les champs de températures et de concentration sont très homogènes. Toutefois la nécessité de caractériser le cœur adiabatique a entraîné plusieurs études sur la MCR.

Le modèle de cœur suppose l'existence d'un cœur adiabatique, non concerné par les pertes thermiques. Des études effectuées grâce à un code de mécanique des fluides ont montré que ce cœur, de température homogène, représente environ 80 % du volume de la chambre [22]. Le volume de ce cœur se réduit progressivement sous l'effet des pertes thermiques aux parois, mais la température de cœur se maintient néanmoins pendant 200 ms comme l'ont montré les mesures de températures par diffusion Rayleigh réalisées antérieurement au laboratoire [23]. De plus, ces données expérimentales ont montré que la valeur de température de cœur est la plus réaliste.

D'autres mesures de températures, effectuées à l'aide de micro-thermocouples, ont permis d'obtenir le champ de température après la compression dans le cas d'un milieu non-réactif et d'un milieu réactif [24]. Les résultats sont en accord avec l'hypothèse de cœur adiabatique, tout en montrant que dans le cas d'un milieu non-réactif ce cœur aurait la forme d'un cylindre d'un rayon de 20 mm entouré d'un anneau, les deux zones étant séparées par une zone plus froide, et entourées par une couche limite d'environ 2 mm. Les mêmes mesures effectuées dans le cas d'un mélange réactif iso-octane/air à trois températures différentes montrent que les interactions thermocinétiques du premier stade de l'auto-inflammation ont tendance à niveler le champ de température. Le champ de température est quasi-homogène après la flamme froide si l'on excepte la couche limite. De plus, pour les trois températures de cœur en fin de compression, la température après la flamme froide est presque identique.

b) Les délais d'inflammation

A partir des profils pression-temps et émission lumineuse-temps acquis par l'ordinateur, on détermine les délais d'inflammation finale par le temps écoulé entre le point mort haut et l'auto-inflammation finale. Les délais de flamme froide sont déterminés par le temps écoulé entre le point mort haut et le maximum d'émission lumineuse correspondant à la flamme froide. Dans le cas de mesures effectuées à très hautes pressions, il est impossible d'utiliser un hublot de quartz. Les délais de flamme froide sont alors déterminés par le temps écoulé entre le point mort haut et le saut de pression du premier stade de l'auto-inflammation, qui coïncide avec la chimiluminescence de la flamme froide.

c) Les concentrations de produits

Les pics des chromatogrammes sont identifiés sur la base des séquences de temps de rétention obtenus sur le chromatogramme d'identification par spectrométrie de masse GC/MS. La quantification des espèces intermédiaires est obtenue par l'utilisation d'un étalon interne : le néon. Celui-ci est introduit en proportions constantes (4%) dans les charges initiales et permet de se ramener au nombre total d'atomes de carbone de la charge initiale. Il est ensuite dosé en même temps que les gaz permanents. En ramenant l'aire des pics des espèces carbonées à l'aire du pic du néon, on peut obtenir les concentrations absolues des espèces détectés exprimées en pourcentages de carbone initial, à condition de connaître les facteurs de réponse de ces espèces, et de prendre en compte la dérive relative des détecteurs TCD et FID avec le temps. Cette dérive est jaugée régulièrement par l'injection d'un mélange CH₄/Néon. Séparé par la colonne, le méthane est dirigé par la vanne vers le FID et le néon vers le TCD.

Les facteurs de réponse de chaque espèce sont déterminés soit par étalonnage des produits purs s'ils sont disponibles, ou à l'aide de corrélations linéaires établies indépendamment sur le même détecteur et donnant le facteur de réponse en fonction du nombre de carbones pour chaque famille de composés. Une fois les facteurs de réponse déterminés, on exprime la quantité de chaque produit d'oxydation *i* à l'instant *t* comme le nombre d'atomes de carbone de l'espèce *i* pour 100 atomes de carbone introduits sous forme de réactif. Ce pourcentage de carbone est donné par :

$$\%C_i(t) = \frac{n_i}{n_{\text{réactif}}^0} \cdot \frac{\gamma_i}{\gamma_{\text{réactif}}} \cdot 100$$

avec n_i : nombre de moles de l'espèce *i*.

$n_{\text{réactif}}^0$: nombre de moles du réactif initial.

γ_i : nombre d'atomes de carbones dans l'espèce *i*.

$\gamma_{\text{réactif}}$: nombre d'atomes de carbone dans le réactif ou le mélange de réactifs initial.

Pour un mélange d'hydrocarbures j, $n_{\text{réactif}}^0 \cdot \gamma_{\text{réactif}}$ devient $\sum_j n_j^0 \cdot \gamma_j$.

Expérimentalement, le %C de chaque espèce est déterminé pour chaque prélèvement à l'aide des aires de pics et des facteurs de réponse par :

$$\%C_i(t) = \frac{A_i(t)}{A_{\text{Ne}}(t)} \cdot \frac{F_{\text{Ne}}/F_{\text{CH}_4}}{F_i/F_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{n_{\text{Ne}}^0}{n_{\text{réactif}}^0} \cdot \frac{\gamma_i}{\gamma_{\text{réactif}}} \cdot 100$$

avec $A_i(t)$: l'aire du pic du composé i au prélèvement t.

$A_{\text{Ne}}(t)$: l'aire du pic du néon au prélèvement t.

Comparativement à la fraction molaire, le %C présente l'avantage qu'il reflète mieux les chemins préférentiels d'oxydation empruntés par le réactif. Une autre valeur utilisée est la sélectivité, qui représente le pourcentage d'atomes de carbone consommés qui se retrouve présent sous la forme du composé i étudié, écrite S_i . Elle est obtenue expérimentalement par :

$$S_i(t) = \frac{\%C_i(t)}{\%C_{\text{réactif}}^0 - \%C_{\text{réactif}}(t)} \cdot 100$$

d) Dosage du formaldéhyde

Jusqu'à présent, nous n'avons pas de données quantitatives sur le formaldéhyde, bien qu'il soit visible sur les chromatogrammes du GC/MS. En effet, il n'était pas visible en FID du fait de sa très faible réponse sur ce détecteur. Afin d'obtenir la quantification de ce composé ciblé pour sa toxicité et sa réactivité, on a recours à une troisième analyse n'utilisant que le TCD [25]. Les gaz permanents sont séparés par le tamis moléculaire, puis la vanne 2 est commutée afin de laisser passer les espèces qui s'adsorbent dans le tamis moléculaire. On obtient ainsi un pic pour le formaldéhyde, avec cependant une importante trainée qui rend l'intégration délicate.

Cette méthode a permis d'obtenir une droite d'étalonnage pour le formaldéhyde (figure 3.6) avec un bon coefficient de régression. Cependant la sensibilité du TCD à ce composé reste faible. Pour cette raison des données quantitatives fiables n'ont pu être obtenues que pour des mélanges réagissant à haute densité, comme le mélange iso-octane/toluène.

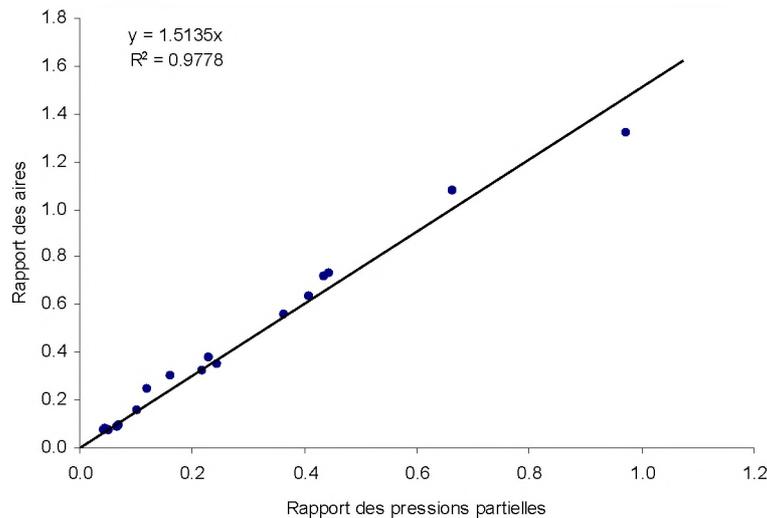


Figure 3.6 : Droite d'étalonnage du formaldéhyde sur TCD [25].

V) VALIDATION DES MESURES ET FIABILITE

Les données cinétiques recueillies par l'utilisation de la MCR sont très souvent utilisées pour valider les mécanismes thermocinétiques détaillés. L'analyse critique de cette validation demande une estimation de la précision des modèles et de la précision des mesures expérimentales. Celles-ci sont soumises à des fluctuations de même nature que les fluctuations de cycle-à-cycle observées dans un moteur. Dans le but préciser la fiabilité des données issues de la machine à compression rapide, nous recenserons tout d'abord les causes de fluctuation, pour les quantifier par la suite.

a) Fiabilité des mesures de délais

En ce qui concerne les mesures de délais, les fluctuations à considérer sont :

Incertitude sur la pression au point mort haut

La résolution de l'acquisition du signal de pression par l'ordinateur est de 10 mV, soit suivant l'échelle d'acquisition de l'amplificateur de charge du capteur de pression (et donc la pression au point mort haut à mesurer) :

0,05 bar jusque 9 bar

0,1 bar jusque 18 bar

0,25 bar pour des pressions supérieures

soit une erreur relative inférieure à 1,12% dans le pire des cas.

La réponse du capteur de pression KISTLER a été contrôlée au début de ce travail.

Fluctuation de la composition du mélange

Comme indiqué auparavant, les mélanges sont préparés par la méthode des pressions partielles, et les quantités gazeuses introduites sont mesurées à l'aide de deux jauges de pression dont les gammes de mesure sont 0-100 mmHg (0-0,13 bar) et 0-1000 mmHg (0-1,33 bar). Ces jauges ont fait l'objet d'un ré-étalonnage avant les travaux présentés dans ce mémoire, et la résolution des mesures de pressions est de 0,01 mmHg pour la jauge 0-100 mmHg et de 0,1 mmHg pour la jauge 0-1000 mmHg. Les pressions les plus faibles mesurées lors de ces travaux étaient de l'ordre de 3 mmHg, ce qui implique un erreur relative maximum de 0,33 %.

Incertitude sur le temps de fin de compression

Le temps de fin de compression est déterminé à partir des profils de pression, comme le temps où la pression atteint sa valeur du point mort haut. La hausse de pression est rapide jusqu'à la fin, mais la stabilisation de la pression en fin de compression peut engendrer une erreur sur ce temps ne dépassant pas 1 ms. Ceci est illustré à la figure 3.7.

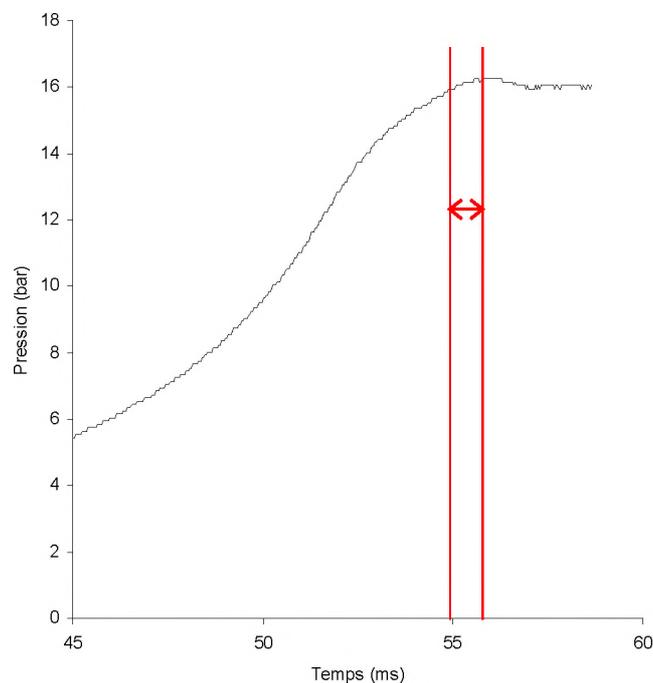


Figure 3.7 : Exemple de profil de pression présentant l'intervalle d'erreur maximal sur la mesure du temps de compression.

Incertitude sur le temps de flamme froide

Le temps de flamme froide est mesuré à l'aide du profil d'émission lumineuse, comme le temps où le maximum d'émission lumineuse est atteint. Dans le cas de flammes froides peu intenses,

l'amplification du gain nécessaire à la détection du signal lumineux entraîne un bruit important. Cependant, le profil d'émission lumineuse permet tout de même de déterminer le temps de flamme froide avec une incertitude inférieure à 0,4 ms.

Dans le cas de flammes froides étendues dans le temps, lorsque les délais d'inflammation sont très longs, l'incertitude peut être supérieure et atteindre 1 ms. Dans le cas de mesures effectuées à des pressions au point mort haut élevées, lorsque les charges initiales sont supérieures à la pression atmosphérique, l'utilisation d'un hublot en quartz devient impossible, et le temps de flamme froide est déterminé à partir du profil de pression. On se sert du saut de pression correspondant à la flamme froide et on détermine le temps où la pression a augmenté de moitié. Ce temps correspond à celui du maximum d'émission lumineuse, mais la mesure à partir du profil de pression est moins sensible que celle à partir de l'émission lumineuse. On considère alors une incertitude de 1 ms.

Incertaineté sur le temps d'inflammation finale

Le temps d'inflammation finale est déterminé à partir du profil de pression, comme le temps où l'asymptote au profil de pression s'approche de la verticale. Ceci garantit une bonne reproductibilité de la mesure, mais peut poser un problème pour certains délais très longs dans les basses températures : Dans ces conditions, l'inflammation devient plus douce, et la montée de pression moins brusque. Dans ce cas, on prend comme valeur du temps d'inflammation le temps où le profil de pression devient asymptotique (figure 3.8). Il est raisonnable, dans ce cas particulier, de considérer une incertitude maximum de 2 ms.

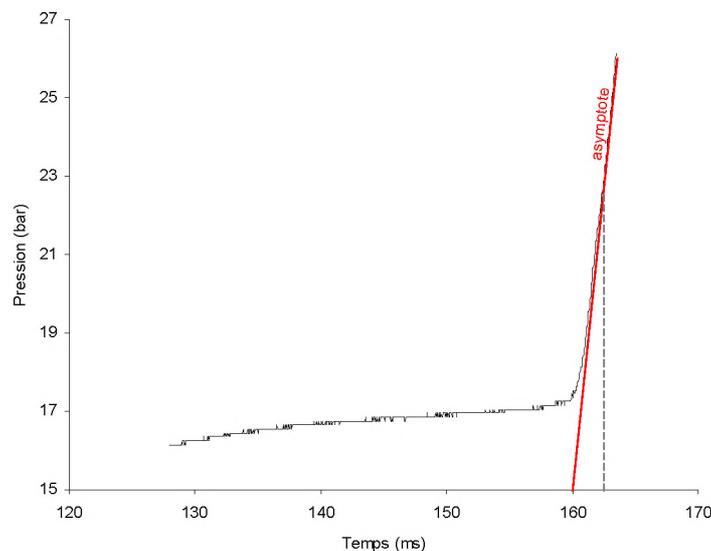


Figure 3.8 : Exemple de profil de pression présentant l'incertitude sur la détermination du temps d'inflammation dans le cas de délais particulièrement longs.

b) Fiabilité des mesures quantitatives

Pour les analyses quantitatives de produits, on doit considérer en plus des incertitudes détaillées auparavant concernant la caractérisation de la compression et la composition des mélanges, des incertitudes inhérentes aux techniques d'analyse :

Incertitude sur le temps de prélèvement

Le temps de prélèvement qui, en théorie, est choisi par l'utilisateur à partir de l'ordinateur d'acquisition, peut varier considérablement lors de l'expérience. Cependant, le temps de prélèvement réel est déterminé précisément à l'aide du profil de pression. Il est considéré comme le temps auquel la chute de pression débute. Cette chute de pression dépend du nombre de membranes qui est choisi pour que la pression chute de 50% en moins de 1,2 ms.

Fluctuation de cycle-à-cycle

Chaque point d'un profil de concentration correspond à une expérience de compression différente, donc un cycle moteur différent. Il est donc naturel qu'une certaine dispersion existe dans les mesures de concentrations. Comme dans un environnement moteur, même si la plupart des grandeurs sont bien reproductibles, chaque cycle moteur est différent, en particulier pour de hautes pressions au point mort haut. C'est pourquoi un grand nombre de mesures a été effectué pour chaque profil de concentration présenté, afin de réduire l'erreur de cycle-à-cycle par accumulation.

Validité du cœur adiabatique

L'hypothèse d'un cœur adiabatique au sein de la chambre de combustion suppose que la température n'est pas homogène. Le prélèvement de l'intégralité du milieu réactif inclura donc forcément la couche limite dont la température est plus faible, et dont la réactivité peut être différente. Les prélèvements ont toujours été effectués à des températures de cœur inférieures à la limite basse du Coefficient Négatif de Température. Ainsi, si des gaz de température inférieure sont également prélevés, ces gaz n'auront certainement pas plus réagi que les gaz du cœur. Les erreurs engendrées concerneront surtout la consommation des réactifs dans le cœur, qui peut alors être légèrement sous-estimée.

Précision des facteurs de réponse

Les facteurs de réponse de chaque composé sont mesurés par étalonnage [15] pour les produits communs. Cependant pour certains produits ne pouvant être obtenus à l'état pur, les facteurs

de réponse sont estimés à partir de corrélations établies pour les produits de la même famille. Cela introduit alors une source d'imprécision supplémentaire, ne dépassant toutefois pas 5%.

Résolution des pics chromatographiques

Les mélanges étudiés, et notamment le mélange ternaire, présentent un nombre important de produits d'oxydation, et on retrouve en général une portion importante des produits de chacun des hydrocarbures initiaux. La technique de séparation utilisée, malgré son efficacité reconnue, trouve ici ses limites, puisque le nombre de produits obtenus (qui est parfois supérieur à cinquante) est trop élevé pour éviter tout recouvrement de pics. Dans ce cas, l'intégration des chromatogrammes est faite dans le souci d'obtenir les données les plus fiables concernant les concentrations de chacun des produits, réduisant l'erreur à un maximum de 20% pour les pics les plus pollués.

Optimisation des mesures de concentration

Le dispositif d'analyse de la MCR est utilisé pour mesurer des %C sur une gamme qui s'étend sur cinq ordres de grandeur. Il est évident que la méthode ne peut être optimisée à la fois pour les espèces présentes en grandes quantités, comme les hydrocarbures initiaux, et pour les espèces formées en très petites quantités. C'est pourquoi des étalonnages particuliers ont été effectués pour les hydrocarbures initiaux dans la gamme représentative de leurs concentrations en prélèvement.

Condensation de produits lourds

Certains produits formés lors de l'oxydation des mélanges présentés dans ce mémoire sont de masse molaire élevée. Malgré toutes les précautions détaillées plus haut, un risque de condensation persiste pour les produits de plus haute masse moléculaire détectés dont la quantité mesurée peut être sous-évaluée.

Conclusions

La fiabilité des mesures effectuées depuis quinze ans par la MCR de Lille a été confirmée en détail par le passé. De conception originale, elle présente des caractéristiques uniques, comme son système de prélèvement, ses accès optiques, son amortisseur hydraulique ou sa conception en angle droit. L'intérêt des études qui sont menées grâce à cet outil est établi : Obtenir des données cinétiques sur l'auto-inflammation et la formation de produits intermédiaires des hydrocarbures présents dans des carburants. Ces données sont obtenues à basse température, à haute pression, et sans dilution, donc dans des conditions caractéristiques des moteurs dont la MCR représente une version simplifiée à un temps.

Ses limites sont elles aussi connues : Elles concernent dans l'ensemble la précision des données obtenues, et des conditions paramétriques de fonctionnement. Plusieurs études ont donc été menées dans le but de caractériser au mieux l'état du gaz après la compression : mesures de températures, simulations numériques, analyses du milieu réactionnel en fin de compression. Elles ont permis d'en savoir plus sur ce milieu complexe, et de valider le choix des conditions expérimentales de travail.

Dans le souci d'exposer les limites de validité des résultats obtenus, une analyse des causes d'incertitudes a été effectuée, montrant qu'en ce qui concerne la plupart des données fournies, les valeurs numériques sont aussi précises que le permet un travail dans un environnement aussi complexe. Enfin, les mesures effectuées sur la MCR montrent une reproductibilité rassurante. La diversité des données obtenues est grande : pressions d'inflammation, délais, profils de pression, profils de concentration d'hydrocarbures initiaux et de produits intermédiaires. Elle est telle que malgré les fluctuations et imprécisions de chaque paramètre pris isolément, l'application d'une technique identique à un grand nombre d'hydrocarbures et de mélanges différents constitue une base de données cinétiques auto-cohérente qui, par sa diversité, apporte au modélisateur l'occasion de tester la robustesse de ses modèles. La comparaison des mesures obtenues avec la base de données existant déjà sur cette même MCR est donc tout à fait justifiée.

Références Bibliographiques

- [1] Leary, W. A., Taylor, E. S., Taylor, C. F., Jovellanos, J. U.
A rapid compression machine suitable for studying short ignition delays, National Advisory Committee for Aeronautics, Technical Note n° 1332, Washington, 1948.
- [2] Falk, K. G.
The ignition temperature of gaseous mixtures, J. Am. Chem. Soc., 28, 1906, 1517-1534.
- [3] Dixon, H. B., Bradshaw, L., Campbell, C.
The firing of gases by adiabatic compression, J. Chem. Soc. (trans.), 55 (II), 1914, 2027-2035.
- [4] Cassel, H.
Ueber Entflammung und Verbrennung von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen, Ann. der Physik., 51, 1926, 685-704.
- [5] Tizard, H. T., Pye, D. R.,
Experiments on the ignition of gases by sudden compression, Phil. Mag., 44/6, (259), 1922, 79-121.
- [6] Aubert, M.
Etudes physico-chimique de quatre combustibles liquides extraits d'un goudron primaire, obtenue à partir des déchets d'extraction des mines domaniales françaises de la Sarre, Chaleur et Industrie, 6(64), 1925, 373-379.
- [7] Fenning, R. W., Cotton, F. T.,
Experiments on the ignition of gases by sudden compression, Reports & Memoranda 1324, British Aeronautical Research Council, 1929.
- [8] Smith, V. C.
A study of homogeneous combustion in gases, Thèse, M.I.T, 1930.
- [9] Ribaucour, M.
Auto-inflammation et cliquetis dans les moteurs. Etude en machine à compression rapide de l'influence de la structure de l'hydrocarbure sur les délais d'auto-inflammation, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1992.

[10] Ribaucour, M., Minetti, R., Carlier, M., Sochet, L. R.

Autoinflammation à haute pression. Conception, réalisation et test d'une machine à compression rapide, J. Chim. Phys., 89, 1992, 2127-2152.

[11] Roubaud-Bernard, A.

Etude de l'oxydation et la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.

[12] Ribaucour, M.

Autoinflammation et oxydation de divers hydrocarbures entre 600 et 1000 K à haute pression : Etude expérimentale en machine à compression rapide et modélisation, Habilitation à diriger les recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.

[13] Gabano, J. D., Kageyama, T., Fisson, F.

An experimental study of n-butane autoignition in a rapid compression machine, 12th ICDERS, 1989.

[14] Cornu, A., Massot, R.

Compilation of mass spectral data, Second Edition, Heyden, Londres, 1975.

[15] Lemaire, O.

Etude expérimentale et par modélisation de la cinétique d'oxydation et d'auto-inflammation à haute pression d'hydrocarbures alicycliques, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2001.

[16] Ritter, E.

THERM : A computer code for estimating thermodynamic properties for species important to combustion and modeling, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 31(3), 1991, 400-408.

[17] S.W. Benson

Thermochemical kinetics, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.

[18] Hu, H., Keck, J.

Autoignition of adiabatically compressed combustible gas mixtures, SAE Paper 872110.

[19] Griffiths, J. F., Halford-Maw, P. A., Rose, D. J.

Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine, Combust. Flame 95, 1993, 291-306.

[20] Mittal, G., Sung, C. J.

A rapid compression machine for chemical kinetics studies at elevated temperature and pressure, Work In Progress Poster, 30th Symposium on Combustion, Chicago, 2004.

[21] Einecke, S., Schulz, C., Wolfrum, J.

Two-colour tracer-LIF for 2D-temperature measurements in the endgas of an SI engine, Joint Meeting of the British, German, and French Section of the Combustion Institute, Nancy, May 1999.

[22] El Bakkali, A.

Etude numérique d'écoulements turbulents non réactifs dans une machine à compression rapide et confrontation expérimentale, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1994.

[23] Desgroux, P., Gasnot, L., Sochet, L. R.

Instantaneous temperature measurement in a rapid compression machine using laser Rayleigh scattering, Appl. Phys. B, 61, 1995, 69-72.

[24] Desgroux, P., Minetti, R., Sochet, L. R.

Temperature distribution induced by pre-ignition reactions in a rapid compression machine, Comb. Sci. and Tech., 113-114, 1996, 193-203.

[25] Petit, G.

Suivi de la formation du formaldéhyde lors de la phase de pré-inflammation à haute pression d'un mélange d'hydrocarbures cibles, mémoire de DEA, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.

CHAPITRE IV OXYDATION ET AUTO-INFLAMMATION DE BASSE TEMPERATURE DES HEXENES

<i>Introduction</i>	77
I. Réactivité et auto-inflammation des hexènes	78
a) Auto-inflammation du 1-hexène	78
b) Auto-inflammation du 2-hexène	79
c) Auto-inflammation du 3-hexène	81
d) Comparaison de la réactivité des trois hexènes	83
e) Indices d'octane	84
II. Produits intermédiaires et schéma d'oxydation des hexènes	85
a) Produits d'oxydation du 1-hexène	85
b) Produits d'oxydation du 2-hexène	87
c) Produits d'oxydation du 3-hexène	89
d) Chemins d'oxydation principaux des alcènes à longue chaîne	91
e) Application aux hexènes	95
III. Evolution et distribution des produits des hexènes	98
a) Evolution des concentrations pendant le délai d'auto-inflammation du 1-hexène	98
b) Influence de la position de la double liaison sur la formation de produits	101
c) Phénoménologies comparées et voies réactionnelles	103
<i>Conclusions</i>	105
<i>Références bibliographiques</i>	107

Introduction

L'oxydation et l'auto-inflammation des alcanes linéaires ou ramifiés entre 600 et 900 K et à hautes pressions a fait l'objet de nombreuses études par le passé [1,2,3]. Ces travaux ont tous montré la phénoménologie particulière associée à la réactivité de ces composés dans ces conditions précises. Elle se caractérise pour les alcanes à longue chaîne par une auto-inflammation en deux stades associée à un comportement non-Arrhenius où la réactivité diminue lorsque la température augmente. Ces phénomènes ont été étudiés par l'identification et la caractérisation des chemins réactionnels : Aujourd'hui, un schéma basé sur la réactivité des radicaux peroxyalkyles est communément admis. Parmi les produits intermédiaires formés lors de cette oxydation des alcanes, les alcènes sont formés en quantités importantes. Ils sont aussi présents initialement dans les carburants, dans des proportions qui peuvent aller jusqu'à 20%. En effet, leur haut indice d'octane de mélange (Blending Octane Number) est généralement élevé, ce qui montre qu'en mélange avec des alcanes il agissent en réduisant la réactivité. Malgré leur utilité dans les carburants, les études dans les températures et pressions des moteurs les concernant sont peu nombreuses. Pourtant, les travaux antérieurs montrent l'existence de nouveaux chemins réactionnels liés à la présence d'une double liaison [4]. Le 1-hexène est un alcène modèle représentant bien les alcènes présents dans les carburants. Dans le domaine des températures intermédiaires (650-900 K), il est bien connu qu'une modification de la structure peut induire une différence importante de réactivité. On peut donc s'interroger sur l'effet de la position de la double liaison sur la chimie d'oxydation des alcènes. Dans cette perspective il devient important d'essayer de jauger les réactivités respectives des parties vinyle et alkyle d'une molécule d'alcène. Dans ce but, recueillir des données de délais d'auto-inflammation et de concentrations de produits intermédiaires permet d'identifier les chemins réactionnels responsables des comportements liés à l'auto-inflammation et d'imputer ces chemins à une partie de la molécule. Ce chapitre traite donc de l'étude comparative des 1-hexène (RON = 76,4), *trans*-2-hexène (RON = 92,7), et *trans*-3-hexène (RON = 94,0) en machine à compression rapide.

Dans un premier temps, la phénoménologie et les délais d'auto-inflammation des trois hexènes seront présentés et comparés. L'identification des produits intermédiaires d'oxydation et leur voie de formation probable seront décrites. Enfin, l'évolution des concentrations de ces produits en fonction du temps sera présentée dans le cas du 1-hexène, puis comparée en un point du délai pour les trois hexènes.

I. REACTIVITE ET AUTO-INFLAMMATION DES HEXENES

a) Auto-inflammation du 1-hexène

L'auto-inflammation du 1-hexène a été étudiée pour des températures de cœur de $T_c = 615$ à 850 K, pour des pressions initiales de $P_o = 46,6$, $53,3$, et $60,0$ kPa (Gamme de pressions au point mort haut $P_{PMH} = 6,8$ à $10,9$ bar). La richesse a été fixée à $\Phi = 1$ pour l'ensemble des expériences. Les limites d'inflammabilité du 1-hexène dans la machine à compression rapide sont présentées dans le tableau 4.1.

P_{PMH} (bar)	6,8	7,7	8,5
T_c (K)	652	652	633

Tableau 4.1 : Limites d'auto-inflammation du 1-hexène à trois pressions au point mort haut P_{PMH} .

Un exemple de profil de pression et d'émission lumineuse est présenté à la figure 4.1. On voit que le 1-hexène présente une flamme froide intermédiaire intense associée à un saut de pression, ce qui est typique de la phénoménologie des alcanes. Un exemple de celle-ci est visible dans l'insert de la figure 4.7. On observe un ralentissement de l'élévation de pression après la flamme froide, indice d'un ralentissement de la réactivité malgré l'élévation de température qui accompagne la flamme froide.

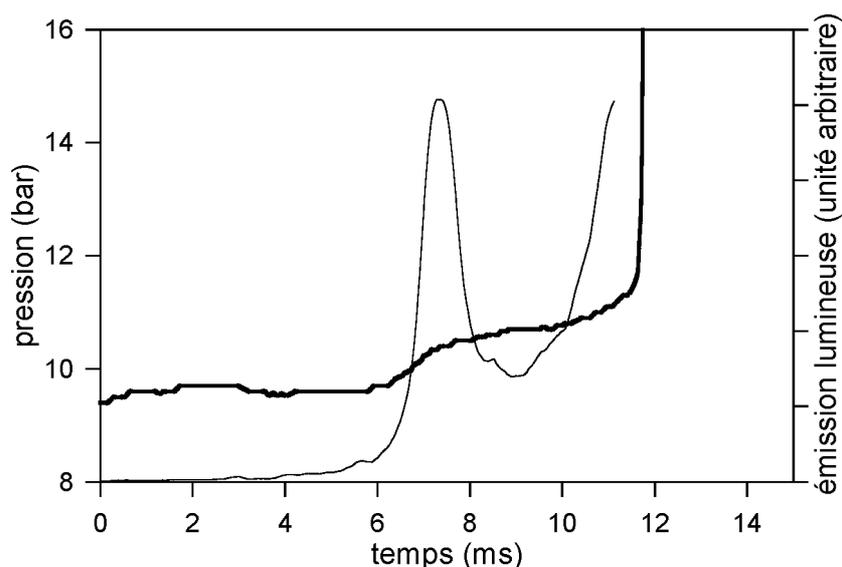


Figure 4.1 : Profils de pression et d'émission lumineuse obtenus après la compression rapide du 1-hexène. La courbe épaisse est le profil de pression, la courbe fine le profil d'émission lumineuse. $T_c = 724$ K, $P_{PMH} = 9,4$ bar.

L'auto-inflammation du 1-hexène en deux stades avec flamme froide s'observe de $T_c = 670$ K à $T_c = 780$ K. A 670 K, la flamme froide est tardive et intense, ce qui se traduit par une réactivité forte amenant très rapidement à l'auto-inflammation finale. A 780 K, la flamme froide est précoce et peu intense, et il faut un délai plus long pour atteindre l'auto-inflammation finale. En dehors de ces limites, l'auto-inflammation se fait en un stade, soit que la flamme froide se confonde avec l'auto-inflammation finale dans les basses températures, soit qu'elle meure dans les hautes températures. L'évolution des délais d'auto-inflammation avec la température de cœur présente un coefficient négatif de température peu marqué entre 750 K et 840 K, comme le montre la figure 4.2. En effet, on peut voir que dans ce domaine de températures, la réactivité diminue avec la température car les délais augmentent, ce qui est un comportement non-Arrhenius.

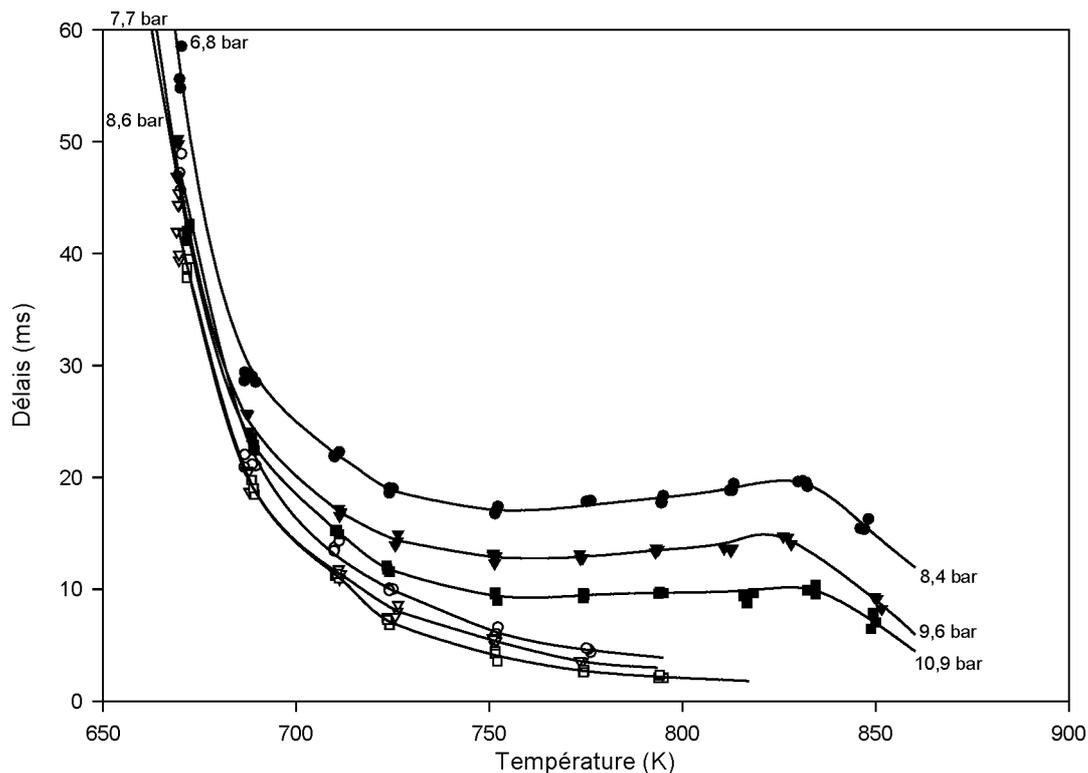


Figure 4.2 : Evolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du 1-hexène en fonction de la température pour trois charges différentes. Les symboles transparents correspondent aux délais de flamme froide, les symboles noirs aux délais d'inflammation. ● : $P_o = 46,6$ kPa ▼ : $P_o = 53,3$ kPa, ■ : $P_o = 60,0$ kPa.

b) Auto-inflammation du 2-hexène

L'auto-inflammation du 2-hexène a été étudiée pour des températures de cœur de $T_c = 640$ à 850 K, pour des pressions initiales de $P_o = 46,6$, $53,3$, et $60,0$ kPa (Gamme de pressions au point mort haut $P_{PMH} = 6,8$ à $10,8$ bar). La richesse a été fixée à $\Phi = 1$ pour l'ensemble des

expériences. Les limites d'inflammabilité du 2-hexène dans la machine à compression rapide sont présentées dans le tableau 4.2.

P_{PMH} (bar)	6,9	7,8	8,8
T_c (K)	671	652	653

Tableau 4.2 : Limites d'auto-inflammation du 2-hexène à trois pressions au point mort haut P_{PMH} .

Un exemple de profil de pression et d'émission lumineuse est montré à la figure 4.3. On voit que le 2-hexène présente aussi une flamme froide intermédiaire, mais nettement moins intense que le 1-hexène et plus proche de l'inflammation finale. On observe aussi un ralentissement de l'élévation de pression après la flamme froide, indice d'un ralentissement de la réactivité malgré l'élévation de température qui accompagne la flamme froide.

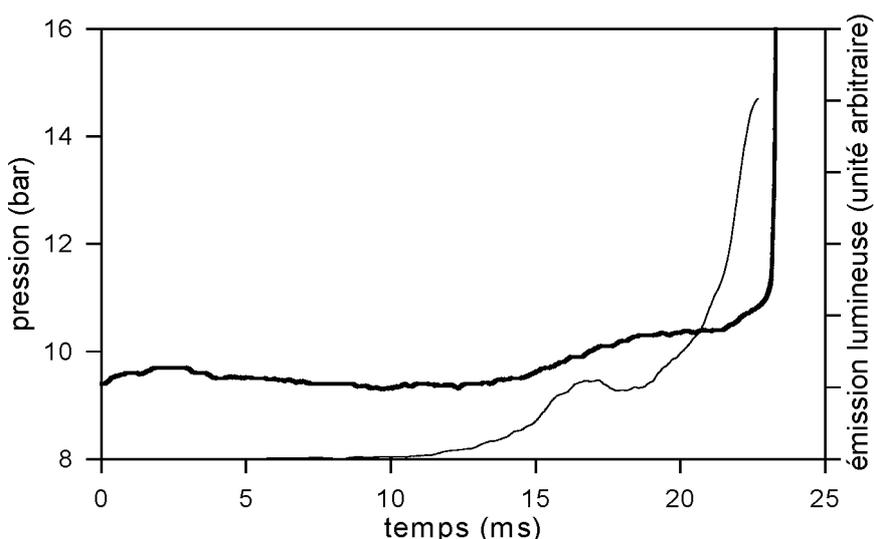


Figure 4.3 : Profils de pression et d'émission lumineuse obtenus après la compression rapide du 2-hexène. La courbe épaisse est le profil de pression, la courbe fine le profil d'émission lumineuse. $T_c = 726$ K, $P_{PMH} = 9,4$ bar.

L'auto-inflammation en deux stades avec flamme froide du 2-hexène s'observe de $T_c = 670$ K à $T_c = 725$ K. En dehors de ces limites, l'auto-inflammation se fait en un stade. La figure 4.4 présente l'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide en fonction de la température, et malgré l'absence d'un véritable coefficient négatif de température, on peut noter que la courbe de délais d'inflammation s'infléchit sensiblement entre 725 et 800 K. Ce phénomène, qui est plus visible aux pressions les plus faibles lorsque les délais sont plus longs, se déplace légèrement vers les hautes températures avec la pression.

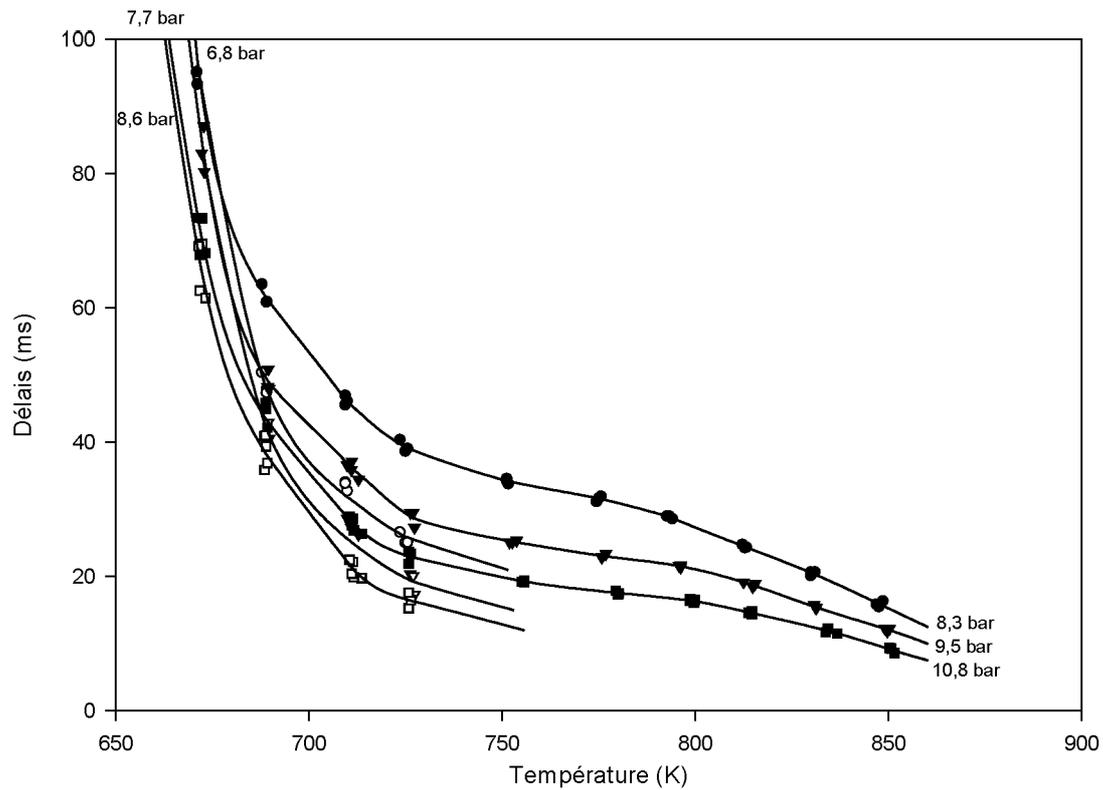


Figure 4.4 : Evolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du 2-hexène en fonction de la température pour trois charges différentes. Les symboles transparents correspondent aux délais de flamme froide, les symboles noirs aux délais d'inflammation. ● : $P_o = 46,6$ kPa ▼ : $P_o = 53,3$ kPa, ■ : $P_o = 60,0$ kPa.

c) Auto-inflammation du 3-hexène

L'auto-inflammation du 3-hexène a été étudiée pour des températures de cœur de $T_c = 655$ à 850 K, pour des pressions initiales de $P_o = 60,0$ et $66,7$ kPa (Gamme de pressions au point mort haut $P_{PMH} = 8,8$ à $12,0$ bar). La richesse a été fixée à $\Phi = 1$ pour l'ensemble des expériences. Les limites d'inflammabilité du 3-hexène dans la machine à compression rapide sont présentées dans le tableau 4.3.

P_{PMH} (bar)	8,9	10,0
T_c (K)	673	674

Tableau 4.3 : Limites d'auto-inflammation du 3-hexène à trois pressions au point mort haut P_{PMH} .

Un exemple de profil de pression et d'émission lumineuse est présenté à la figure 4.5. Le 3-hexène s'enflamme en un stade, après un délai relativement long.

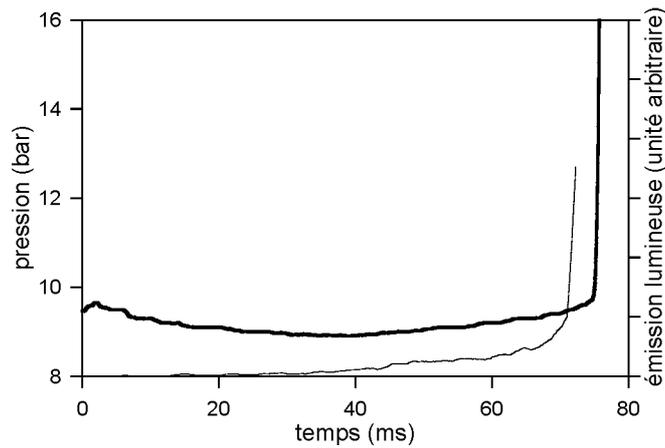


Figure 4.5 : Profils de pression et d'émission lumineuse obtenus après la compression rapide du 3-hexène. La courbe épaisse est le profil de pression, la courbe fine le profil d'émission lumineuse. $T_c = 727$ K, $P_{PMH} = 9,5$ bar.

L'auto-inflammation en un stade du 3-hexène s'observe sur la totalité du domaine de températures étudié. L'évolution des délais d'inflammation avec l'élévation de la température de cœur est présentée à la figure 4.6. On peut observer que les délais d'inflammation diminuent régulièrement avec la température, et qu'un point d'inflexion apparaît autour de 750 K. On ne peut parler ici de coefficient négatif de température, car on n'observe ni émission lumineuse, ni saut de pression de flamme froide. Néanmoins ce comportement indique que le coefficient de température de la loi d'Arrhenius présente une singularité entre 700 et 800 K.

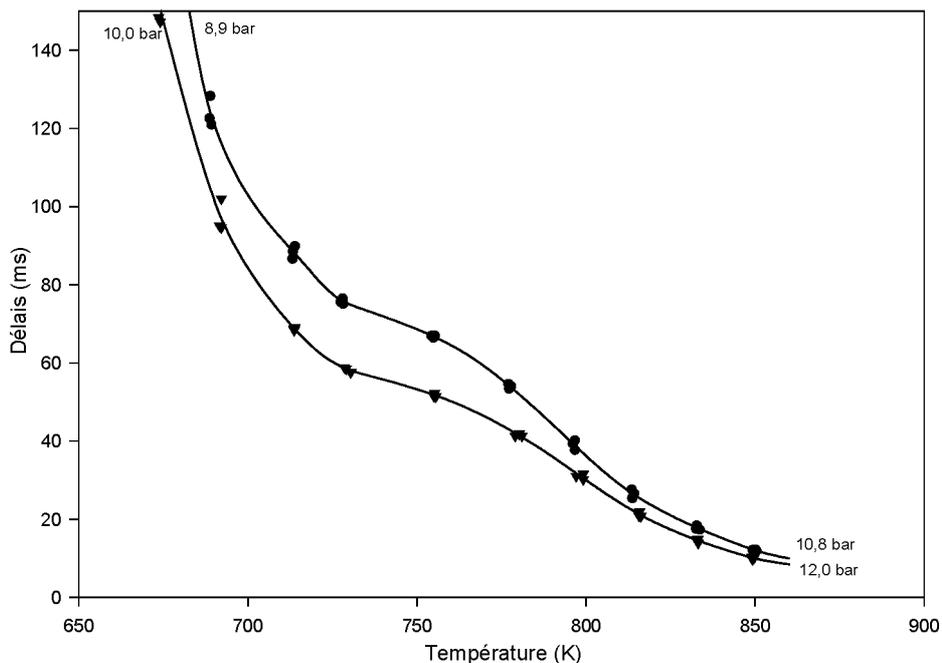


Figure 4.6 : Evolution des délais d'auto-inflammation du 3-hexène en fonction de la température pour deux charges différentes. \blacktriangledown : $P_o = 60,0$ kPa, \bullet : $P_o = 66,7$ kPa.

d) Comparaison de la réactivité des trois hexènes

Le tracé des profils de pression et d'émission lumineuse pour les trois hexènes (figure 4.7) montre bien que la phénoménologie de l'auto-inflammation est sensible à la position de la double liaison. La phénoménologie du 1-hexène est proche de celle d'un alcane ou d'un cycloalcane, avec une inflammation en deux stades et une flamme froide. A titre de comparaison, la phénoménologie du cyclohexane a été insérée dans la figure [5]. En revanche, l'auto-inflammation du 3-hexène ne présente pas de phénoménologie particulière apparente dans les profils de pression. Le 2-hexène manifeste une phénoménologie intermédiaire, avec une auto-inflammation en deux stades accompagnée d'une flamme froide de faible intensité.

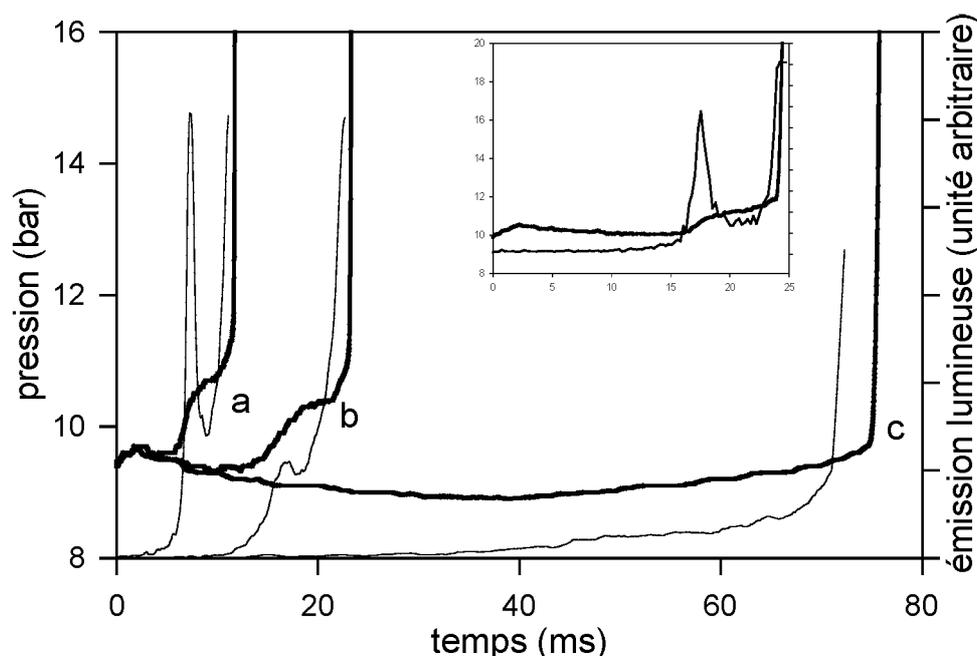


Figure 4.7 : Profils de pression et d'émission lumineuse comparés des 1-, 2- et 3-hexènes pendant le délais d'auto-inflammation. Les courbes épaisses sont les profils de pression, les courbes fines les profils d'émission lumineuse. (a) : 1-hexène, (b) : 2-hexène, (c) : 3-hexène. $T_c = 725 \pm 2$ K, $P_{PMH} = 9,4 \pm 0,1$ bar. Un profil de pression et d'émission lumineuse du cyclohexane dans des conditions équivalentes est présenté en encart [5].

Ces particularités phénoménologiques se retrouvent dans l'évolution des délais avec la température, présentée à la figure 4.8. Le 1-hexène a un comportement proche de celui des alcanes. Le 2-hexène a un comportement intermédiaire et le 3-hexène une évolution des délais plus proche d'un comportement strictement Arrhenius. Ces observations phénoménologiques montrent que la position de la double liaison à l'intérieur de la molécule modifie l'importance des chemins réactionnels responsables de l'occurrence de la flamme froide, de l'inflammation, et de la dépendance des délais avec la température. On peut d'ores et déjà en inférer que la

formation et la décomposition des adduits radicaux-dioxygène et des agents de ramification de premier et second stade d'inflammation dépendront directement de la position de la double liaison. Une analyse détaillée des produits d'oxydation intermédiaires formés pendant la période d'induction a été réalisée en parallèle sur les trois hexènes afin d'éclairer les différents mécanismes responsables de ces différences de comportement.

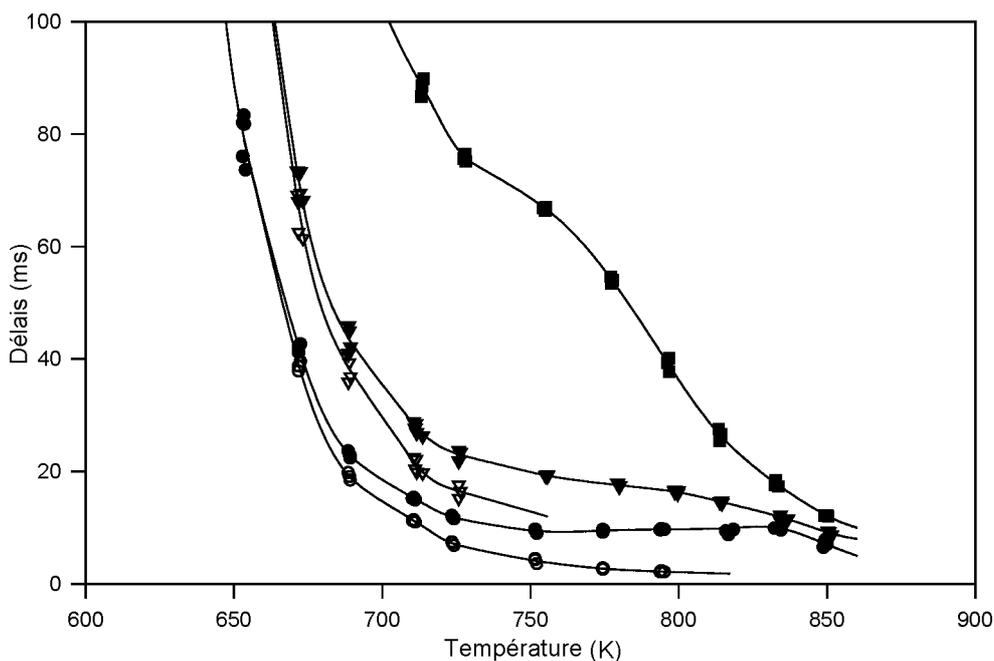


Figure 4.8 : Evolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide des trois hexènes en fonction de la température. Les symboles transparents correspondent aux délais de flamme froide, les symboles noirs aux délais d'inflammation. ● : 1-hexène ▼ : 2-hexène, ■ : 3-hexène. Charge initiale $P_0 = 60,0$ kPa.

e) Indices d'octane

Les indices d'octane des hexènes sont présentés dans le tableau 4.4 . On peut noter que l'ordre de réactivité des 3-hexènes est reflété par les RON. Le 1-hexène, dont le RON est 76,4, est le plus réactif, alors que le 3-hexène, dont le RON est 94,0, est le moins réactif. Pourtant, le 2-hexène et le 3-hexène, dont les indices d'octanes sont presque identiques, ont des délais d'auto-inflammation très différents.

	1-Hexène	2-Hexène	3-Hexène
RON	76,4	92,7	94,0
MON	63,4	80,8	80,1
BRON	96	134	136
BMON	94	129	120

Tableau 4.4 : Indices d'octane recherche et moteur des 1-, 2-, 3-hexènes. [6]

Les trois hexènes ont des sensibilités à l'indice d'octane (RON – MON) équivalentes, comprises entre I2 et I4. Pourtant, des trois hexènes, seul le 1-hexène présente un coefficient négatif de température bien marqué. On pourrait donc s'attendre à ce que le 1-hexène ait une sensibilité faible, car son comportement en fonction de la température est proche de celui du n-heptane et de l'iso-octane [7]. Les valeurs de sensibilité des 2- et 3- hexènes sont elles mieux en accord avec les hypothèses de Leppard.

Il convient donc d'être prudent quant à l'utilisation des mesures d'indices d'octane comme indicateur de la réactivité dans les domaines de températures basses et intermédiaires. Cette mesure est en effet utile en ce qui concerne la prévision de l'occurrence du cliquetis dans le moteur, mais ne prévoit en aucun cas le temps où l'inflammation aura lieu.

II. PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET SCHEMA D'OXYDATION DES HEXÈNES

L'analyse qualitative des produits d'oxydation partielle s'est révélée particulièrement ardue en raison de nombreux produits isomères et de la difficulté d'identification d'espèces dont les spectres de masse ne sont pas publiés. C'est par une comparaison des chromatogrammes relevés dans des conditions strictement identiques pour les trois hexènes que l'on a pu repérer les produits communs et les produits spécifiques à chaque hexène. De nombreux spectres de masse ont été analysés à partir des schémas de fragmentation unimoléculaire connus pour des molécules de même famille. Cette analyse comparative a grandement aidé aux identifications. Pour chacun des hexènes, l'identification des intermédiaires réactionnels s'est faite à partir de l'analyse répétée deux fois d'au moins deux prélèvements différents.

a) Produits d'oxydation du 1-hexène

L'analyse qualitative des produits d'oxydation du 1-hexène effectuée pendant le deuxième stade de l'inflammation à $P_{PMH} = 7,1$ bar et $T_c = 705$ K a permis d'obtenir des chromatogrammes tels que ceux de la figure 4.9. Les pics ont été identifiés à l'aide de leur spectre de masse, et la structure des 33 produits intermédiaires identifiés est visible dans le tableau 4.5. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Leppard [8] en ce qui concerne les éthers cycliques en C_6 . Ce dernier auteur n'a pas observé d'hexadiènes mais une grande variété de produits plus légers. Ces différences sont dues au moins en partie aux conditions de réaction différentes.

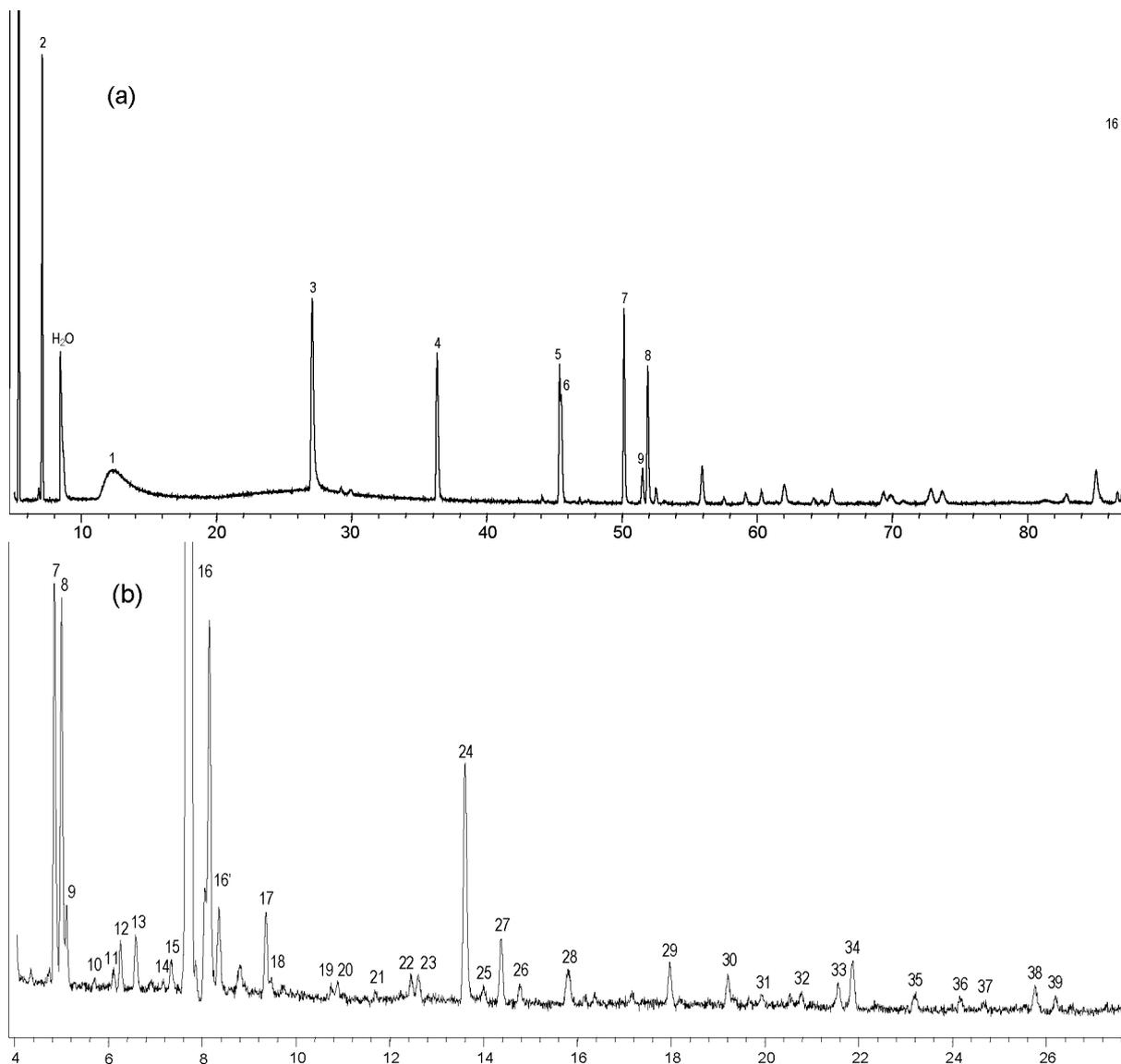


Figure 4.9 : Chromatogrammes obtenus en GC/MS lors de l'identification des produits d'oxydation intermédiaires du 1-hexène. (a) : produits légers, (b) : produits lourds. $T_C = 707$ K, $P_{PMH} = 7,1$ bar.

Parmi les produits d'oxydation du 1-hexène, on trouve de nombreux composés carbonylés, des hexadiènes, des éthers cycliques saturés, mais aussi insaturés. On peut aussi noter la présence de formaldéhyde, d'acétaldéhyde, de 1,3-butadiène, et d'acroléine, quatre toxiques atmosphériques ciblés par l'E.P.A. Le pic 16' comprend le n-hexane en petites quantités ainsi que les isomères *cis* et *trans* des 2- et 3-hexènes, trois hydrocarbures présents dans le réactif initial à moins de 1%. Les séparer eut été un processus compliqué et aurait créé le risque d'autres contaminations. Ce pic est bien un artefact et ne sera pas pris en compte dans l'analyse des voies réactionnelles.

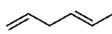
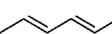
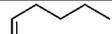
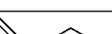
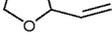
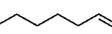
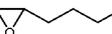
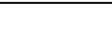
1	Formaldéhyde		21	1,4-Hexadiène trans	
2	Ethylène		22	C ₃ H ₈ O	
3	Propylène		23	2,4-Hexadiène	
4	Acétaldéhyde		24	Pentanal	
5	1,3-Butadiène		25	2,5-Diméthyltétrahydrofuranne cis et trans	
6	1-Butène		26		
7	Acroléine		27	2-Méthyl-4-vinyloxétane	
8	Propanal		28	C ₅ H ₈ O	
9	Furanne		29	3- ou 4-Penténal	
10	1,3- Pentadiène		30	2-Vinyltétrahydrofuranne	
11	3-Pentén-1-yne		31	1-Hexén-3-one	
12	Propénol		32	2-Hexanone	
13	1,4-Pentadiène		33	Hexanal	
14	2-Buténal		34	Butyloxirane	
15	1,5-Hexadiène		35	2-Ethyl-2,5-dihydrofuranne	
16	1-Hexène (+ impuretés)		36	Non identifié	
17	1,3 Hexadiène cis		37	Cyclopenténone	
18	1,3 Hexadiène trans		38	1-Butényloxirane	
19	C ₄ H ₈ O		39	2-Hexénal	
20	1,4-Hexadiène cis				

Tableau 4.5 : Liste des intermédiaires détectés lors de l'oxydation du 1-hexène.

b) Produits d'oxydation du 2-hexène

Les produits d'oxydation du 2-hexène ont été identifiés à partir de prélèvements effectués après la flamme froide à $P_{PMH} = 7,1$ bar et $T_c = 704$ K. La figure 4.10 présente un exemple des chromatogrammes obtenu. Le nom et la structure des 33 produits identifiés sont présentées dans le tableau 4.6.

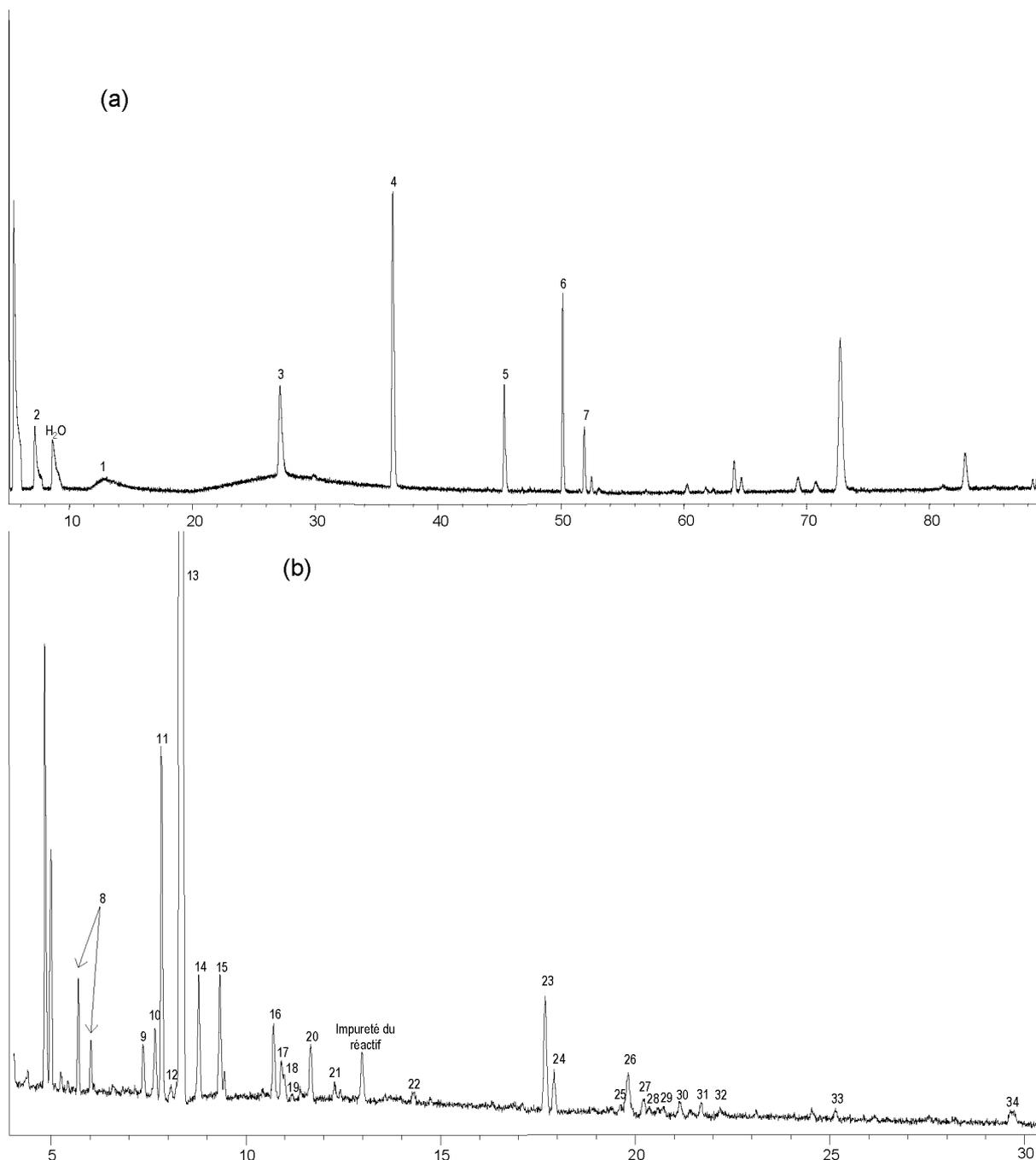


Figure 4.10 : Chromatogrammes obtenus en GC/MS lors de l'identification des produits d'oxydation intermédiaires du 2-hexène. (a) : produits légers, (b) : produits lourds. $T_C = 704$ K, $P_{PMH} = 7,1$ bar

Les produits d'oxydation à six atomes de carbone du 2-hexène comprennent eux aussi des hexadiènes, des éthers cycliques saturés et des carbonyles saturés et insaturés. Cependant on peut noter qu'un seul éther cyclique insaturé est formé, le 2-méthyl-4-vinylotétane. Outre les cinq toxiques ciblés par l'E.P.A. déjà formés par le 1-hexène, le 2-hexène forme du n-hexane, qui appartient lui aussi à la liste des polluants atmosphériques de l'E.P.A. La présence d'une hexanedione laisse présager l'attaque de radicaux oxygénés sur la double liaison.

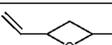
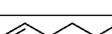
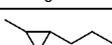
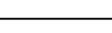
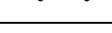
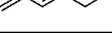
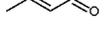
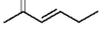
1	Formaldéhyde		18	Dihydrofuranne	
2	Ethylène		19	2-Buténal cis + impuretés	
3	Propylène		20	1,4-Hexadiène trans ou cis	
4	Acétaldéhyde		21	2,4-Hexadiène + impuretés	
5	1,3-Butadiène		22	Méthylvinylloxétane	
6	Acroléine		23	Méthylpropyloxirane cis ou trans	
7	Propanal		24	3- ou 4-Penténal	
8	1,3-Pentadiène cis et trans		25	1-Hexène-3-one	
9	C ₅ H ₁₀ O		26	Méthylpropyloxirane trans ou cis	
10	Mélange non identifié		27	2,3-Hexanedione	
11	Butanal		28	3-Hexanone	
12	Hexane		29	2-Hexanone	
13	2-Hexène		30	2-Ethyltétrahydrofuranne	
14	3-Hexène		31	4-Hexène-2-one	
15	1,3-Hexadiène cis et trans		32	Dihydro-2-méthylfuranone	
16	2-Buténal trans		33	3-Hexène-2-one	
17	1,4-Hexadiène cis ou trans		34	2-Hexénal	

Tableau 4.6 : Liste des intermédiaires détectés lors de l'oxydation du 2-hexène.

c) Produits d'oxydation du 3-hexène

Les produits d'oxydation du 3-hexène ont été identifiés à partir de prélèvements effectués à $P_{PMH} = 9,1$ bar et $T_c = 707$ K. En raison de l'absence de flamme froide pour le 3-hexène, les prélèvements ont été effectués pour un temps le plus proche possible de l'auto-inflammation finale, le plus souvent à plus de 90% de la durée du délai d'auto-inflammation. La figure 4.11 montre un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'identification des produits intermédiaires. Ces 23 produits intermédiaires sont présentés au tableau 4.7. On peut remarquer que le nombre de produits d'oxydation du 3-hexène est inférieur à ceux des autres hexènes : c'est une conséquence de la symétrie de la molécule qui réduit le nombre de voies réactionnelles différentes.

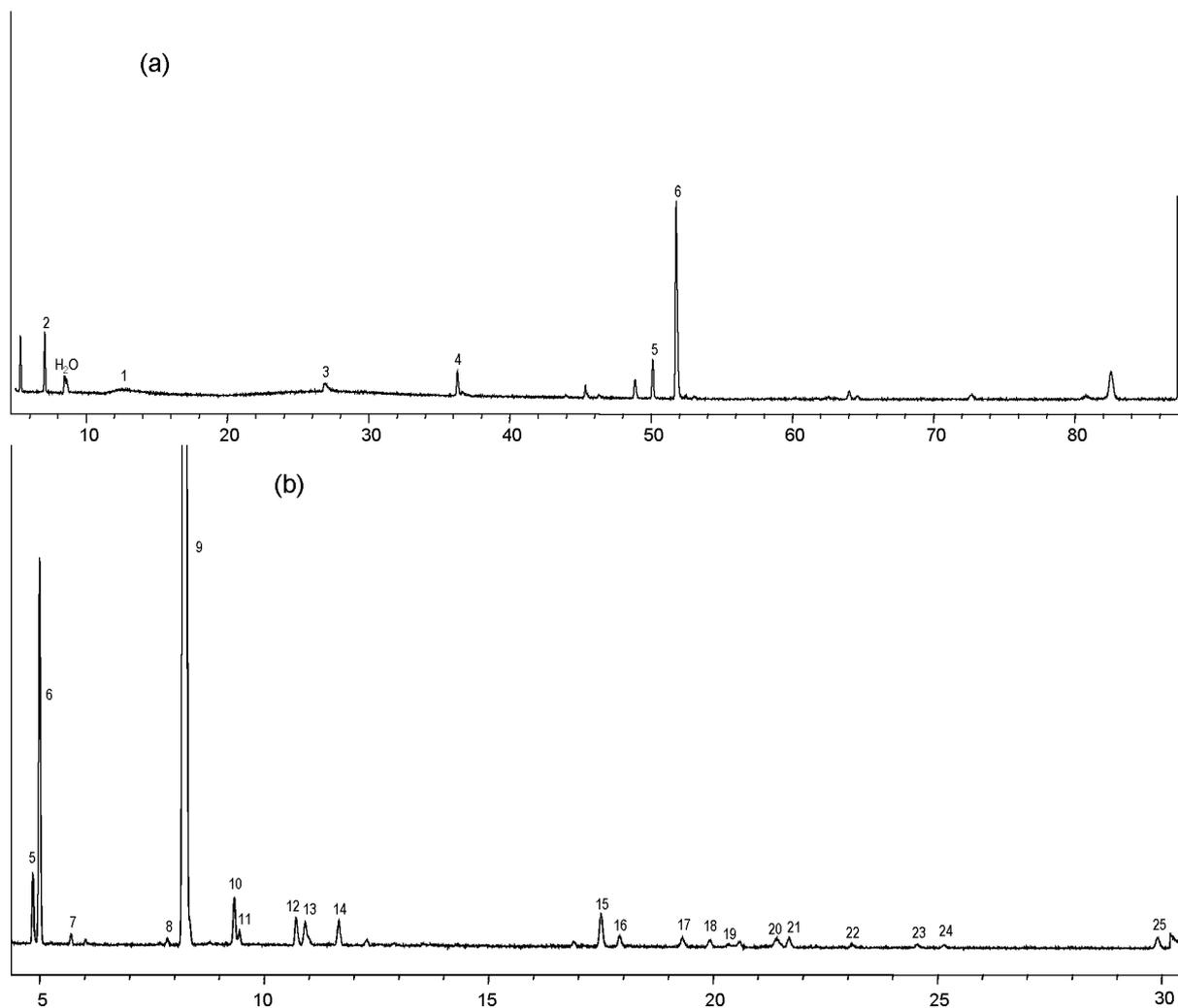
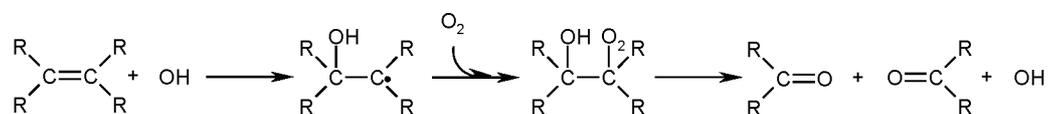


Figure 4.II : Chromatogrammes obtenus en GC/MS lors de l'identification des produits d'oxydation intermédiaires du 3-hexène. (a) : produits légers, (b) : produits lourds. $T_c = 707$ K, $P_{PMH} = 9,1$ bar

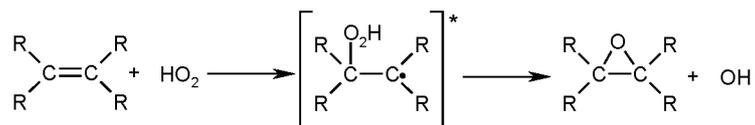
Parmi les produits d'oxydation du 3-hexène, on peut à nouveau trouver des polluants atmosphériques ciblés : le formaldéhyde, le méthanol, l'acétaldéhyde, l'acroléine, et le propanal. Les hexadiènes sont bien représentés, de même que les éthers cycliques saturés et les carbonyles saturés et insaturés. On peut toutefois noter que le 3-hexène ne forme pas d'éthers cycliques insaturés. La présence d'une hexanedione laisse présager l'attaque de radicaux oxygénés sur la double liaison.

La voie (i) correspond au mécanisme dit « de Waddington » [12], qui débute par l'addition du radical OH sur la double liaison. Cette réaction initie une séquence de propagation qui mène à la scission de la double liaison. Le radical hydroxyalkyle formé initialement par l'addition de OH sur la double liaison peut se peroxyder ensuite, puis subir un transfert d'hydrogène interne, ce qui mène à la scission de la liaison C-C pour donner deux aldéhydes ainsi qu'un radical OH :

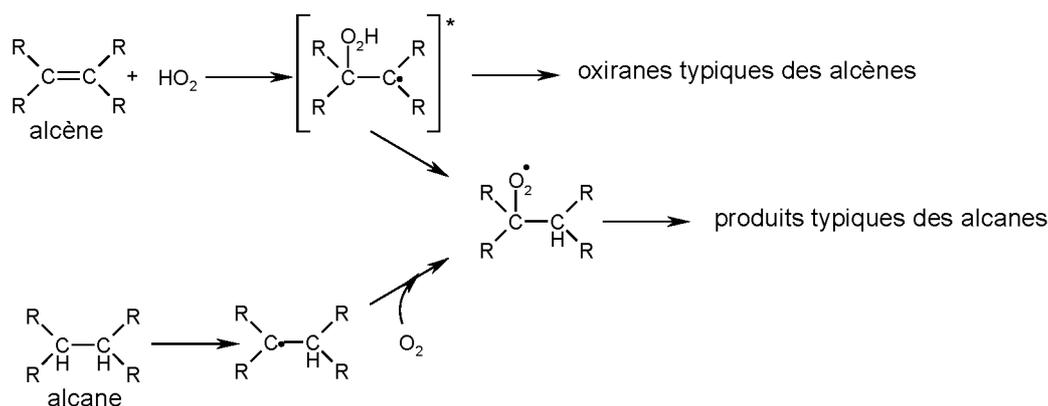


Cette réaction est une réaction de propagation avec OH comme porteur de chaîne.

La voie (ii) correspond à l'addition d'un radical HO₂ sur la double liaison pour donner un radical hydroperoxyalkyle dans un état vibrationnel excité [4]. La scission de la liaison O-O engendre la cyclisation de la molécule en oxirane et la formation d'un radical OH. Il s'agit d'une réaction dans laquelle le porteur de chaîne peu actif HO₂ est remplacé par le porteur de chaîne beaucoup plus actif OH :



Les radicaux hydroperoxyalkyles sont connus pour jouer un rôle important dans le mécanisme d'oxydation de basses températures des alcanes. Cependant dans ce cas ils ne sont pas dans un état excité car ils proviennent d'un transfert interne d'hydrogène. Il a toutefois été montré que le radical hydroperoxyalkyle °QO₂H* formé par l'addition de HO₂ sur la double liaison peut également s'isomériser. Cette isomérisation donne un radical peroxyalkyle RO₂ par un transfert interne d'hydrogène inverse de celui du mécanisme d'oxydation de l'alcane conjugué [9,10,13].



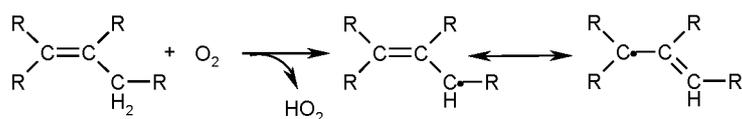
En conséquence, on peut retrouver des produits intermédiaires typiques du n-hexane parmi ceux des hexènes, comme des éthers cycliques saturés, des alcènes ou des aldéhydes de masse moléculaire inférieure.

Les voies (iii) et (iv) débutent par l'arrachement par le pool de radicaux d'un hydrogène de la chaîne alkyle de la molécule, comme dans le cas des alcanes. Cependant, la présence d'une double liaison sur la molécule influera sur le site d'arrachement [I4]. Les liaisons C_{allylique}-H sont en effet les plus susceptibles de réagir d'un point de vue thermodynamique, comme le montrent les énergies de dissociation présentées à la table 4.8.

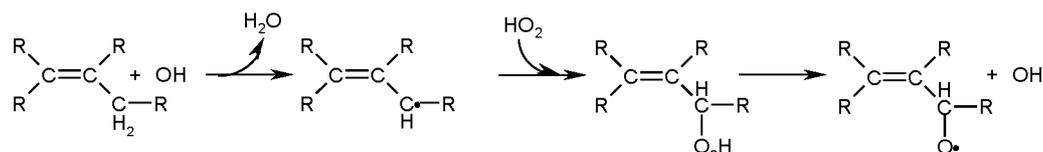
C _i	DE (kJ.mol ⁻¹)
Vinyle primaire	465
Vinyle secondaire	456
Alkyle primaire	423
Alkyle secondaire	412
Allyle primaire	369
Allyle secondaire	358

Tableau 4.8 : Energies de dissociation de liaisons C_i-H calculées à l'aide du logiciel THERM [I5].

Les ruptures de liaison C-H les plus faciles thermodynamiquement sont bien celles qui concernent les carbones allyliques, car elles conduisent à la formation d'un radical délocalisé stabilisé par résonance.

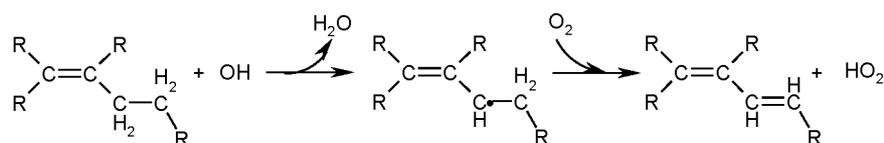


Cet effet mésomère a une seconde conséquence : Le 1- et le 2-hexène génèrent un radical délocalisé commun, et il en est de même pour le 2- et le 3-hexène. Ces radicaux qui ont une longue durée de vie peuvent se combiner dans des réactions de terminaison avec des radicaux peu actifs comme HO_2 pour donner un hydroperoxyde $\text{R}'\text{O}_2\text{H}$. Ce peroxyde constitue un nouvel agent de ramification dégénéré, qui se décomposera en deux radicaux $\text{R}'\text{O}$ et OH lorsque la température s'élève.



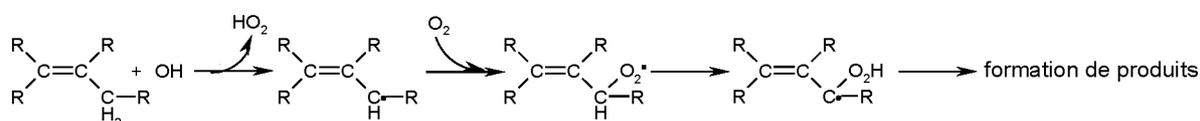
Cette voie de ramification dégénérée après formation d'un hydroperoxyde par terminaison est considérée comme importante dans le cas du radical benzyle issu de composés aromatiques. Cependant cette séquence de réaction est plus hypothétique dans le cas des radicaux allyliques issus de composés alcéniques, comme l'a montré une étude de modélisation antérieure sur le cyclohexène [16]. Néanmoins ce chemin réactionnel est susceptible d'expliquer la formation d'aldéhydes et de cétones insaturées en C_6 .

Les voies (iii) et (iv) sont les chemins réactionnels de propagation les plus plausibles pour les radicaux alcényles formés. Le chemin (iii) consiste en un deuxième arrachement d'hydrogène par OH pour donner un hexadiène. Cet arrachement peut se produire de façon directe, ou via une séquence addition de O_2 – isomérisation – rupture de liaison C-O [17,18].



L'hexadiène formé pourra ensuite subir les réactions de la voie (i) et donner divers aldéhydes saturés et insaturés selon que l'addition de OH se fasse à l'une ou l'autre des doubles liaisons.

La voie (iv) considère le chemin d'addition de O_2 au radical alcényle qui est similaire au chemin d'addition de O_2 aux radicaux alkyles, aux différences près que le radical alcényle est délocalisé et que les éthers cycliques formés par la suite auront une double liaison.



L'addition de O_2 sur un radical alcényle délocalisé se heurte à une barrière d'énergie potentielle, comme l'ont montré des études théoriques [19,20]. La peroxydation des alcényles sera donc plus lente que celle des alkyles, ce qui se comprend par la perte d'énergie de résonance du radical délocalisé. Le caractère résonant se rétablit toutefois par le transfert interne du second hydrogène allylique donnant un radical hydroperoxyalcényle insaturé $^{\circ}Q'O_2H$. Ce type de réaction, peu probable dans le cas des alcanes à cause de la tension interne de l'état de transition, serait possible dans le cas de radicaux de type benzylique [21].

L'arrachement initial d'hydrogène peut aussi se produire sur un carbone non-allylique, produisant un radical alcényle non stabilisé par résonance. Celui-ci suivra la voie d'oxydation des alcanes : addition d' O_2 et isomérisation par transfert interne d'hydrogène. Cependant le site privilégié du transfert d'hydrogène sera le carbone allylique.

e) Application aux hexènes

L'application des quatre voies principales d'oxydation des alcènes à chaîne longue aux hexènes permet d'interpréter la formation des produits intermédiaires d'oxydation qui ont été identifiés. Les quatre voies expliquées précédemment appliquées aux trois hexènes sont illustrées à la figure 4.13.

Les aldéhydes de C_1 à C_5 sont formés principalement par les réactions du groupe (i) : Le 1-hexène donne ainsi le pentanal et le formaldéhyde, le 2-hexène le butanal et l'acétaldéhyde, et le 3-hexène deux molécules de propanal. Il faut toutefois souligner que les aldéhydes les plus petits peuvent être formés par des dégradations successives de la chaîne, ou aussi par l'addition de OH sur les hexadiènes formé par les réactions du groupe (iii). Par exemple, la plus grande partie du propanal formé dans le cas des 1- et 2- hexènes peut être attribué à l'addition de OH sur le 1,3-hexadiène.

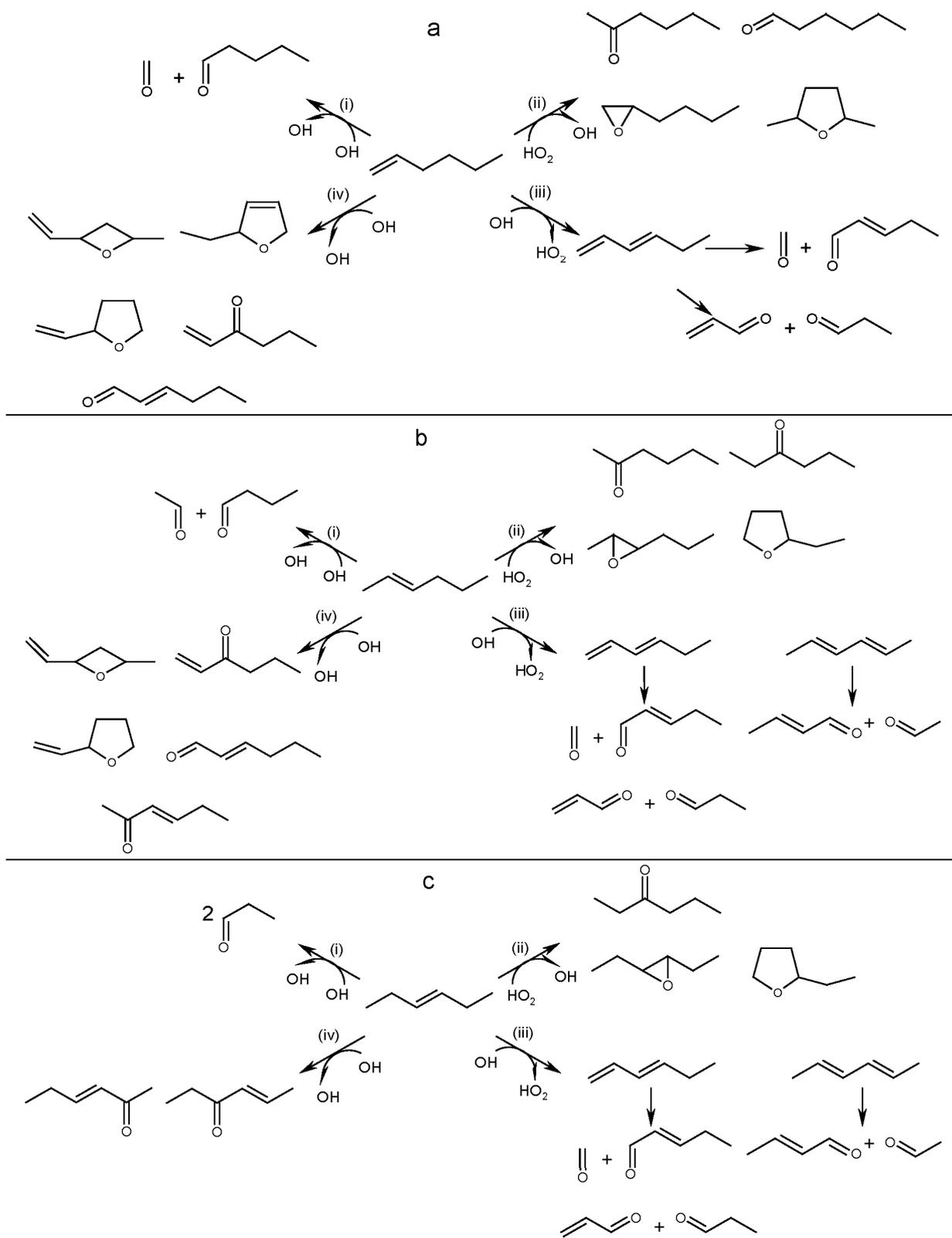
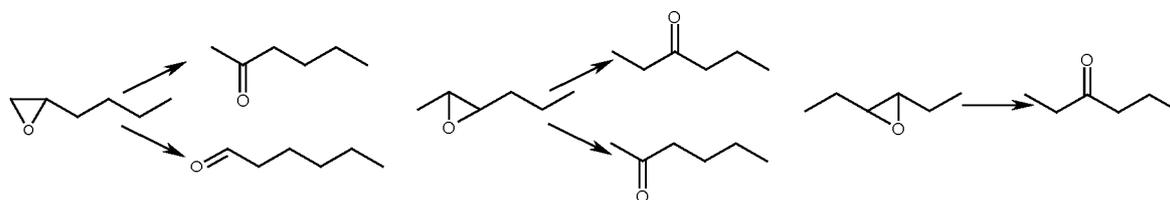


Figure 4.13 : Application des quatre voies principales d'oxydation au 1-hexène (a), au 2-hexène (b), et au 3-hexène (c).

L'addition de HO_2 à la double liaison selon les réactions du groupe (ii) mène à la formation de produits $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, comme des éthers cycliques ou des carbonyles saturés. Les produits principaux formés par ce groupe de réactions sont les oxiranes : le butyloxirane pour le 1-hexène, le méthylpropyloxirane pour le 2-hexène, et le diéthylloxirane pour le 3-hexène. Les autres éthers cycliques saturés en C_6 formés peuvent provenir de l'isomérisation de l'adduit ${}^{\circ}\text{QO}_2\text{H}^*$ pour donner RO_2 : Ainsi, le 1-hexène donne le diméthyltétrahydrofuranne, et les 2- et 3-hexènes donnent l'éthyltétrahydrofuranne. Les tensions de cycle limitent les possibilités de formation d'autres éthers cycliques. La formation d'aldéhydes et cétones saturés en C_6 par cette voie d'isomérisation des ${}^{\circ}\text{QO}_2\text{H}^*$ est rarement prise en compte car les transferts internes d'hydrogène sont lents lorsque l'état de transition ne compte que quatre atomes [22]. Cependant, comme l'adduit ${}^{\circ}\text{QO}_2\text{H}^*$ est formé dans un état excité, cette voie peut tout de même être envisagée. Une autre possibilité de formation de ces carbonyles est l'isomérisation des oxiranes : le butyloxirane s'isomérisant en hexanal ou en 2-hexanone, le méthylpropyloxirane en 2- ou 3-hexanone, et enfin le diéthylloxirane en 3-hexanone [23]. Malheureusement ces réactions sont mal connues dans nos domaines de température.

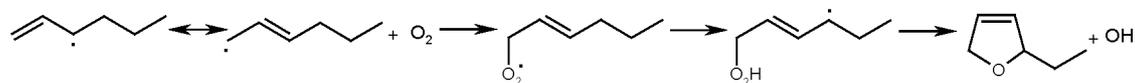


La majeure partie des hexadiènes provient des réactions du groupe (iii), après l'arrachement initial d'un hydrogène en position allylique : Le 1-hexène donne ainsi le 1,3-hexadiène, et les 2- et 3-hexène forment les 1,3- et 2,4-hexadiènes. Les autres hexadiènes proviennent de l'arrachement initial d'un hydrogène non-allylique sur la chaîne du 1-hexène, qui donne ainsi les 1,4- et 1,5-hexadiènes. La formation inattendue de 2,4-hexadiène dans le cas du 1-hexène laisse supposer un transfert interne d'hydrogène d'un carbone de la chaîne alkyle vers le carbone terminal du 1-hexène.

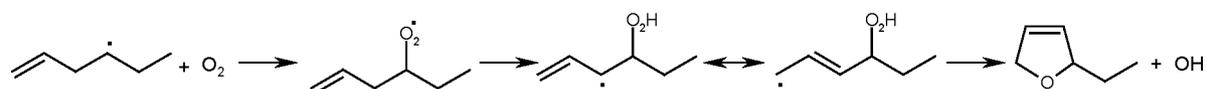


Les réactions du groupe (iv) donnent des produits $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, comme des éthers cycliques insaturés et des carbonyles insaturés. Des radicaux allyliques délocalisés peuvent être communs à plusieurs hexènes, ce qui explique par exemple que le méthylvinyloxétane et le

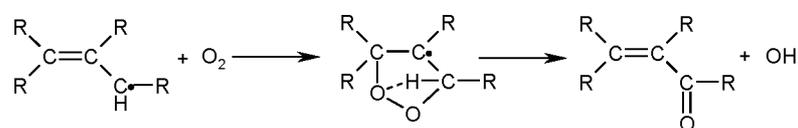
vinyltétrahydrofuranne soient communs aux 1- et 2-hexènes. La délocalisation des radicaux pourrait être responsable de la formation de l'éthyldihydrofuranne par la séquence :



Cependant, si l'éthyldihydrofuranne était effectivement formé par ce chemin réactionnel, il se formerait aussi à partir du 2-hexène, et ce n'est pas le cas. L'addition d'O₂ sur un radical alcényle non résonant étant plus rapide que sur un radical résonant, la séquence suivante paraît plus réaliste :



La formation de carbonyles insaturés indique l'éventualité de transferts internes 1,3 d'un hydrogène allylique vers un groupement peroxy. Le 1-hexène forme en conséquence le 2-hexénal et le 1-hexén-3-one, le 2-hexène forme le 1-hexén-3-one, le 3-hexén-2-one et le 2-hexénal, et le 3-hexène forme le 4-hexén-3-one et le 3-hexén-2-one. Comme mentionné précédemment, les carbonyles insaturés peuvent également provenir d'une voie réactionnelle envisagée dans le cas des radicaux benzyliques : Le radical stabilisé additionne un radical hydroperoxy, et après une scission O-O, donne un radical R'O et un radical OH. Le radical R'O peut ensuite s'isomériser pour donner un carbonyle. Une troisième explication plausible met en jeu une addition différente de O₂ sur le radical alcényle [4] :



III. EVOLUTION ET DISTRIBUTION DES PRODUITS DES HEXENES

a) Evolution des concentrations pendant le délai d'auto-inflammation du 1-hexène

Afin de reconnaître l'importance relative des chemins réactionnels décrits précédemment, et d'obtenir des informations temporelles sur la formation des produits intermédiaires du 1-

hexène, des profils %C-temps ont été tracés le long du délai d'auto-inflammation, pour une pression au point mort haut $P_{PMH} = 6,8$ bar, et une température de cœur $T_c = 697$ K. Dans ces conditions, le délai d'auto-inflammation du 1-hexène est d'environ 20 ms. Ces profils sont regroupés par voie réactionnelle dans la figure 4.14. L'ensemble des produits dosés représente 97 ± 1 % du carbone introduit avant la flamme froide, et 83 ± 4 % après la flamme froide. Le reste est constitué d'espèces non identifiées, du formaldéhyde et du dioxyde de carbone.

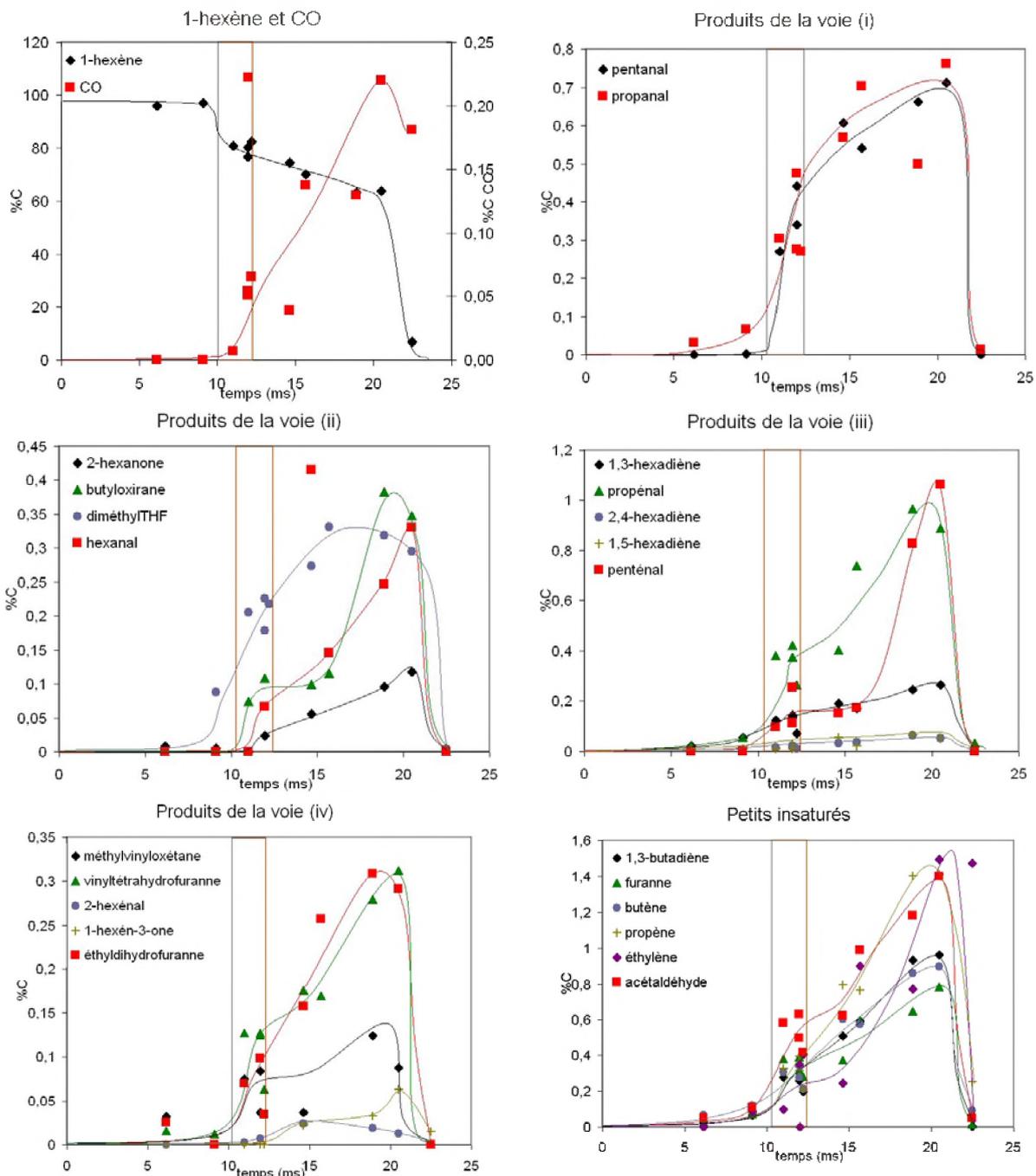


Figure 4.14 : Profils de %C du 1-hexène et de ses produits d'oxydation durant le délai d'auto-inflammation. Les traits marrons délimitent les temps minimaux et maximaux de flamme froide observés. $T_c = 697$ K, $P_{PMH} = 6,8$ bar.

Si l'on examine ces profils de concentration, on peut tirer des conclusions sur l'importance relative des chemins exposés au paragraphe précédent.

Les produits attendus du groupe de réactions (i) sont le pentanal et le formaldéhyde. Le manque de sensibilité de la méthode développée pour la quantification du formaldéhyde n'a pas permis d'obtenir de profil pour ce composé. Seul le profil du pentanal est présenté. Comme la formation de pentanal débute pendant la flamme froide, on en conclut que le groupe (i) de réactions, c'est à dire l'addition de OH à la double liaison appliquée au 1-hexène, s'initie à ce moment du délai. Ceci peut résulter de l'apparition de radicaux OH nécessaires à cette séquence lors de la décomposition des agents de ramification responsables de la flamme froide.

Les produits attendus du groupe de réactions (ii), c'est à dire de l'addition de HO₂ sur la double liaison, sont le butyloxirane, le diméthyltétrahydrofuranne, et les carbonyles saturés. On peut noter que les profils sont assez similaires pour le butyloxirane et les deux carbonyles. Cependant, comme le butyloxirane est formé avant l'hexanal et la 2-hexanone, l'hypothèse de la formation des carbonyles saturés par l'isomérisation des oxiranes n'est pas à rejeter. Le diméthyltétrahydrofuranne, un éther cyclique saturé, commence à se former avant la flamme froide. L'isomérisation de l'hydroperoxyalkyle °QO₂H en RO₂, qui lui donne naissance, se produit déjà aux basses températures qui précèdent la flamme froide.

Les produits attribués au chemin (iii), c'est à dire l'arrachement de deux hydrogènes, l'un par OH et l'autre par O₂, sont les 1,3-, 2,4- et 1,5-hexadiènes, ainsi qu'ultérieurement le pentenal et l'acroléine. On peut remarquer que les hexadiènes ont des profils de concentration très similaires : Leur formation débute peu avant la flamme froide, leur concentration augmente sensiblement pendant la flamme froide, puis présente un plateau après la flamme froide et un léger pic pendant l'inflammation finale. L'application de la séquence réactionnelle (i) d'addition de OH au 1,3-hexadiène donne l'acroléine et le propanal. Ceci rend compte de la formation rapide de propanal et d'acroléine, car le 1,3-hexadiène est précoce. Si la majorité du propanal est imputable à ce chemin au début du délai, la voie (i) doit être une séquence réactionnelle particulièrement rapide lorsqu'elle est appliquée aux hexadiènes.

Enfin, les produits formés par le groupe de réactions (iv) sont le méthylvinylloxétane, le vinyltétrahydrofuranne, l'éthylidihydrofuranne, le 2-hexenal et le 1-hexén-3-one. Si l'on

excepte le 2-hexéanal, tous ces produits ont un profil de concentration similaire en deux étapes avec une formation précoce pendant la flamme froide et un pic à l'inflammation finale. On peut aussi remarquer que le 1-hexén-3-one et le 2-hexéanal sont formés en quantités presque équivalentes.

b) Influence de la position de la double liaison sur la formation de produits

Les distributions relatives de produits d'oxydation des 1-, 2-, et 3-hexènes sont comparées dans le tableau 4.9 et la figure 4.15. Ces données correspondent à des analyses effectuées à $T_c = 707$ K. Elles sont présentées en termes de sélectivités, c'est-à-dire que les quantités sont exprimées en atomes de carbone pour 100 atomes de carbone initiaux consommés. L'ensemble des produits dosés représente 95 ± 5 % du carbone introduit. Le reste est constitué d'espèces non identifiées, du formaldéhyde et du dioxyde de carbone.

	1-Hexène	2-Hexène	3-Hexène
<i>Ethers cycliques en $C_6 C_6 H_{12} O$</i>			
Butyloxirane	2.39	-	-
2-Méthyl-3-propyloxirane	-	4.26	-
1,2-Diéthylloxirane	-	-	6.11
2,4-Diméthyltétrahydrofuranne	1.85	-	-
2-Ethyltétrahydrofuranne	-	0.53	0.99
<i>Carbonyles saturés en $C_6 C_6 H_{12} O$</i>			
Hexanal	0.98	-	-
2-Hexanone	0.76	0.53	-
3-Hexanone	-	0.09	0.59
<i>Ethers cycliques insaturés en $C_6 C_6 H_{10} O$</i>			
2-Méthyl-4-vinyloxétane	2.39	0.71	-
2-Vinyltétrahydrofuranne	2.28	tr.	-
2-Ethyl-2,5-dihydrofuranne	1.19	-	-
<i>Carbonyles insaturés en $C_6 C_6 H_{10} O$</i>			
2-Héxenal	0.76	0.09	-
1-Hexén-3-one	tr.	0.18	-
3-Hexén-2-one	-	0.27	0.20
4-Hexén-2-one	-	0.89	3.75
4-Hexén-3-one	-	-	0.20
<i>Hexadiènes $C_6 H_{10}$</i>			
1,3-Hexadiène	2.93	4.88	9.66
1,4-Hexadiène	0.43	-	-
1,5-Hexadiène	0.65	-	-
2,4-Hexadiène	0.87	4.61	11.83
<i>Aldéhydes saturées de C_2 à C_5</i>			
Ethanal	13.03	23.14	9.07
Propanal	8.90	6.12	34.52
Butanal	-	13.74	0.39
Pentanal	10.53	-	-
<i>Aldéhydes insaturées de C_3 à C_5</i>			
Propéanal	9.66	9.40	5.33
2-Butéanal	0.11	4.88	5.52
Pentéanal	2.28	3.01	0.99

Tableau 4.9 : Sélectivités en pourcents des produits intermédiaires caractéristiques de la chimie d'oxydation de basse température des hexènes (tr. : traces). $T_c = 705 \pm 2$ K.

Les éthers cycliques insaturés en C₆ constituent la seule famille qui montre une diminution nette de la sélectivité du 1- au 3-hexène. Ceci résulte de la réduction de la longueur de la chaîne alkyle. Il est plus difficile de tirer des conclusions sur les aldéhydes à courtes chaînes, car ces produits sont susceptibles d'être formés par des voies ultérieures de décomposition.

Les éthers cycliques saturés en C₆ sont liés à l'addition de HO₂ sur la double liaison. Comme montré par diverses études expérimentales portant sur cette séquence réactionnelle [24,25,26], les quantités d'oxiranes en C₆ sont liées à l'énergie d'ionisation de l'alcène. C'est pourquoi les 2- et 3-hexène, qui ont une énergie d'ionisation inférieure à celle du 1-hexène, ont aussi une sélectivité supérieure en oxirane.

Les carbonyles insaturés en C₆ ainsi que les hexadiènes sont formés en quantité croissantes en allant du 1- au 3-hexène. On peut lier cela au fait que le transfert interne, ou le deuxième arrachement d'hydrogène sont les seuls chemins réactionnels possibles pour les radicaux alcényles formés par les 2- et 3-hexènes.

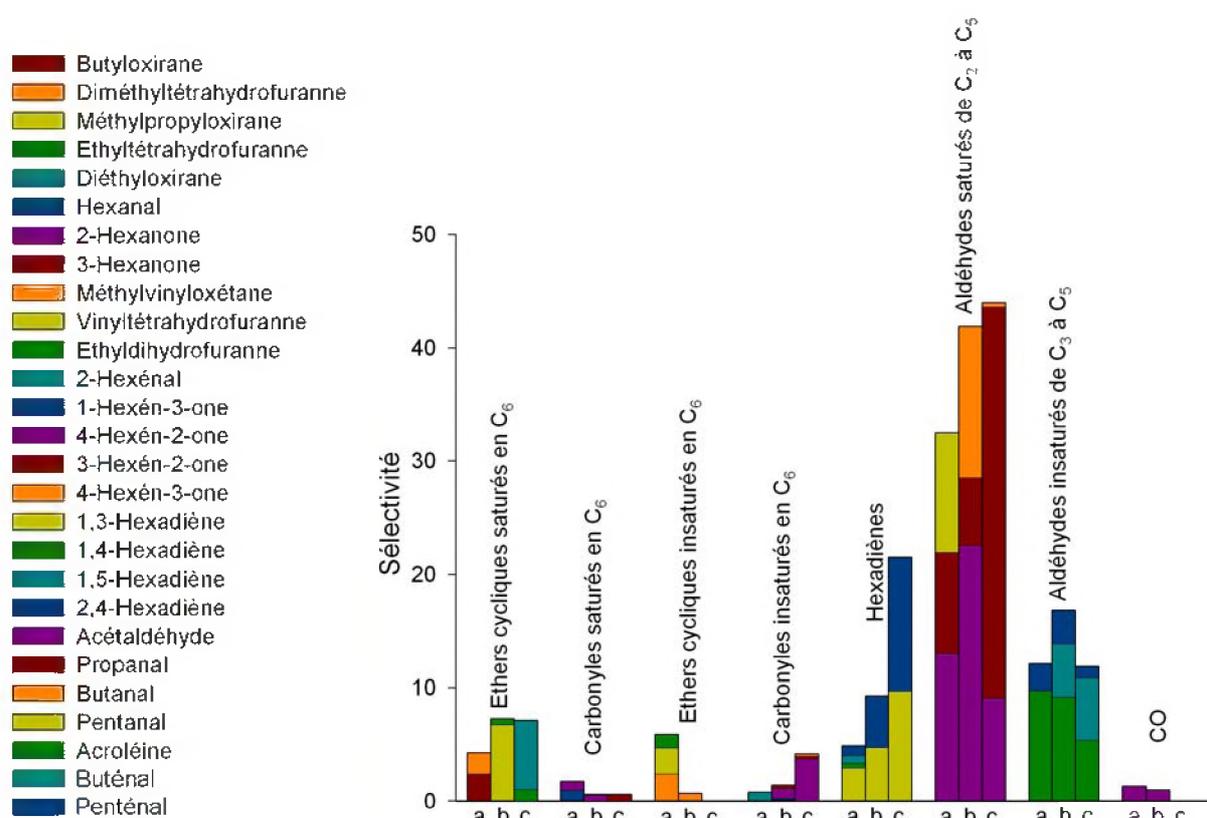


Figure 4.15 : Distribution comparée des produits d'oxydation des trois hexènes. (a) : 1-hexène, (b) : 2-hexène, (c) : 3-hexène. T_c = 705 ± 2 K.

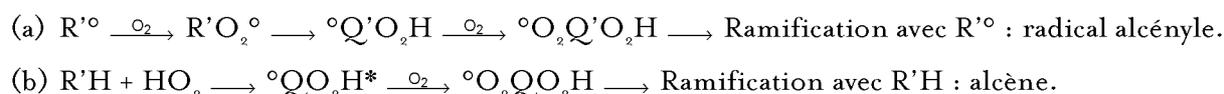
c) Phénoménologies comparées et voies réactionnelles

Les différences de comportement des trois hexènes en ce qui concerne la longueur des délais, l'occurrence d'une flamme froide et le coefficient négatif de température, qui ont été reconnues en I.d sont la conséquence d'une compétition entre les quatre voies réactionnelles principales. En comparant l'importance relative du chemin (ii) qui active le système en transformant HO₂ en OH tout en produisant un éther cyclique C₆H₁₂O, et du chemin (iii) qui désactive le système en transformant OH en HO₂ tout en produisant un hexadiène C₆H₁₀, on peut voir qu'une corrélation existe entre le délai d'auto-inflammation et le rapport de produits C₆H₁₂O/C₆H₁₀ (tableau 4.10). Toutefois d'autres facteurs sont à prendre en compte, notamment l'intensité de la flamme froide qui préchauffe le milieu et favorise la décomposition de H₂O₂, agent de ramification dégénéré responsable du second stade [27].

Caractéristiques	1-Hexène	2-Hexène	3-Hexène
Rapport de sélectivités C ₆ H ₁₂ O/C ₆ H ₁₀	1.23	0.85	0.36
Délai d'auto-inflammation en ms	25	46	88
Sélectivité totale des éthers cycliques insaturés en C ₆	5.9	0.71	0
Intensité de la flamme froide	intense	faible	pas de flamme froide

Tableau 4.10 : Caractéristiques principales de la réactivité des trois hexènes dans les conditions d'analyse.

Ces flammes froides sont provoquées par les ramifications dégénérées de basses températures, qui résultent des mécanismes de peroxydation des radicaux hydroperoxyalcényles formés à partir du radical alcényle par la voie (iv) ou à partir de l'alcène par la voie (ii) :



Des travaux de simulation [9,16] ont montré que la compétition entre ces mécanismes est déterminante quant à l'occurrence de l'auto-inflammation. Les agents de ramification sont des espèces instables et bien difficiles à doser. Cependant, leur formation est compétitive avec des réactions formant des intermédiaires stables par la décomposition des radicaux ^oQ'O₂H dans le mécanisme (a) et ^oQO₂H dans le mécanisme (b). Les sélectivités de ces intermédiaires permettent de tirer des conclusions sur l'importance relative des chemins (a) et (b) dans l'occurrence de la flamme froide. La séquence (a) est en compétition avec la formation d'éthers cycliques insaturés en C₆ par le groupe de réactions (iv), tandis que la séquence (b) est en compétition avec la formation d'oxiranes par le groupe (ii). Les sélectivités des éthers cycliques

insaturés $C_6H_{10}O$ sont comparables aux intensités de flamme froide observées, qui diminuent du 1- au 3-hexène. Le 1-hexène présente une flamme froide intense, tout en formant une quantité appréciable d'éthers cycliques insaturés en C_6 et moins d'oxirane que les 2- et 3-hexènes. Le 3-hexène n'a pas de flamme froide, tout en ne formant aucun éther cyclique insaturé en C_6 et une quantité importante d'oxirane. La séquence (b) ne peut être rendue responsable de la flamme froide. L'intensité du coefficient négatif de température diminue en allant du 1- au 3-hexène (figure 4.8).

Le coefficient négatif de température est dû à la réversibilité des réactions exothermiques d'addition de O_2 aux radicaux alkyles et hydroperoxyalkyles. Les radicaux alcényles qui additionnent le plus rapidement le dioxygène sont ceux qui ont subi l'arrachement d'hydrogène d'un CH_2 non-allylique. Cette réaction est bien plus probable pour le 1-hexène qui a quatre atomes d'hydrogène secondaires non-allyliques que pour le 2-hexène qui n'en a que deux ou le 3-hexène qui n'en a aucun. D'autres facteurs sont toutefois à prendre en compte : Par exemple, le 2-hexène forme de petites quantités de 2,3-hexanedione, et le 3-hexène de 3,4-hexanedione. Les schémas réactionnels de formation de ces composés sont encore à élucider, mais que leur formation soit en compétition avec celle d'agents de ramification dégénérés est une hypothèse qui n'est pas à exclure.

Conclusions

L'oxydation et l'auto-inflammation des trois isomères de position de l'hexène ont été étudiées pour des températures entre 640 et 850 K, et des pressions comprises entre 6,8 et 10,0 bar. Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés et ont montré que :

Le 1-hexène présente une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide de 670 à 780 K, ainsi qu'un coefficient négatif de température de 750 à 840 K. Les délais sont courts et la flamme froide intense.

Le 2-hexène présente une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide de 670 à 725 K, de même qu'un très léger coefficient négatif de température de 725 à 800 K. Les délais sont plus longs que ceux du 1-hexène, et la flamme froide moins intense.

Le 3-hexène présente une auto-inflammation en un stade sur tout l'intervalle de température étudié, accompagnée d'une légère inflexion de la courbe de délais vers 750 K. Les délais d'auto-inflammation sont longs.

A la vue des analyses de produits intermédiaires effectuées à une température de 705 K, on peut observer que les trois hexènes présentent des schémas d'oxydation basés sur une combinaison des réactivités de la chaîne alkyle et de la double liaison. Quatre groupes de voies réactionnelles primaires ont été identifiés, et la formation des produits examinée.

La première voie fait intervenir l'addition d'un radical OH sur la double liaison, puis d'une molécule de dioxygène. Il s'agit du mécanisme de Waddington [12], qui est responsable de la formation importante d'aldéhydes par les alcènes.

La deuxième voie consiste en l'addition d'un radical HO₂ sur la double liaison. Elle résulte en la formation d'un adduit °QO₂H* dans un état vibrationnel excité. Celui-ci peut ensuite former un éther cyclique saturé en C₆, en particulier un oxirane.

La troisième voie débute par l'arrachement d'un hydrogène secondaire sur la chaîne alkyle, puis donne un hexadiène après un second arrachement contigu. Cette voie donne lieu à la formation d'une quantité importante d'hexadiènes, en particulier du 1,3-hexadiène pour les trois hexènes. La présence de produits communs pour les trois hexènes s'explique par l'apparition de radicaux délocalisés communs lors de l'arrachement d'un hydrogène.

La quatrième voie commence elle aussi par un arrachement d'hydrogène sur la chaîne alkyle, mais se poursuit par l'addition d'une molécule de dioxygène au radical alcényle ainsi

formé. Cet alcényperoxyde peut ensuite s'isomériser en un hydroperoxyalcényle, puis donner des éthers cycliques insaturés ou des petits insaturés. Ce chemin d'addition de O_2 est typique des alcanes, cependant dans ce cas les produits formés préférentiellement seront ceux qui passent par un radical stabilisé par résonance.

Les profils de concentration du 1-hexène et de ses produits d'oxydation ont été mesurés pendant le délai d'auto-inflammation, montrant qu'à l'exception des produits des chemins (iii) et (iv) qui apparaissent à la fin du premier stade, la majorité des produits sont formés pendant la flamme froide. Ils croissent lentement pendant le second stade de l'auto-inflammation, avant de disparaître dans l'inflammation finale. Pendant l'inflammation finale, des quantités importantes de pentenal, d'acroléine, acétaldéhyde et propène sont formées.

Enfin les quantités de produits intermédiaires formés par les trois hexènes ont été évaluées et comparées en un point. Il apparaît ainsi que le comportement des alcènes à longue chaîne est une compétition entre les réactivités respectives de la double liaison et de la chaîne alkyle. Ainsi les trois hexènes réagiront tous par les quatre chemins précédemment définis, cependant la distribution de leurs produits d'oxydation sera différente.

Le 1-hexène forme des produits d'oxydation provenant des quatre voies décrites plus haut, mais son auto-inflammation de premier stade sera déclenchée par la voie (iv). Il forme en effet des éthers cycliques insaturés. C'est pourquoi il présente une phénoménologie proche de celle des alcanes.

Le 2-hexène forme lui aussi des produits provenant des quatre voies, cependant les voies basées sur la réactivité de la double liaison sont mieux représentées, et il forme peu d'éthers cycliques insaturés. Il est toutefois probable que la réactivité de la voie (iv) soit tout de même suffisamment active pour être responsable de son auto-inflammation de premier stade.

Le 3-hexène a, quant à lui, une chimie d'oxydation centrée sur la réactivité de la double liaison. Il ne forme pas d'éthers cycliques insaturés, et les seuls produits de la réactivité de sa chaîne alkyle sont des carbonyles et des hexadiènes. En conséquence il ne présente pas de flamme froide, et on peut supposer que son auto-inflammation est provoquée par la formation, puis la décomposition de H_2O_2 en deux radicaux OH.

Références bibliographiques

- [1] Ribaucour, M., Minetti, R., Sochet, L. R., Curran, H. J., Pitz, W. J., Westbrook, C. K. *Ignition of isomers of pentane : an experimental and kinetic modeling study*, Proc. Comb. Instit., 28, 2000, 1671-1678.
- [2] Minetti, R., Carlier, M., Ribaucour, M., Therssen, E., Sochet, L. R. *Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression*, Proc. Comb. Instit., 26, 1996, 747-753.
- [3] Minetti, R., Ribaucour, M., Carlier, M., Sochet, L. R. *Autoignition delays of a series of linear and branched alkanes in the intermediate range of temperature*, Combust. Sci. Tech., 113-114, 1996, 179-192.
- [4] Baldwin, R. R., Walker, R. W. *Elementary reactions in the oxidation of alkenes*, Proc. Comb. Inst. 18, (1981), 819-829.
- [5] Lemaire, O. *Etude expérimentale et par modélisation de la cinétique d'oxydation et d'auto-inflammation à haute pression d'hydrocarbures alicycliques*, Thèse, Université de Sciences et Technologies de Lille, 2001.
- [6] American Society for Testing Materials *Knocking characteristics of pure hydrocarbons*, ASTM special technical publication No. 225, 1958.
- [7] Leppard, W. R. *The chemical origin of fuel octane sensitivity*, SAE Paper 902137.
- [8] Leppard, W. R. *A comparison of olefin and paraffin autoignition chemistries : a motored-engine study*, SAE Paper 892081.
- [9] Ribaucour, M., Minetti, R., Sochet, L. R. *Autoignition of n-pentane and 1-pentene : Experimental data and kinetic modeling*, Proc. Comb. Instit., 27, 1998, 345-351.

[10] Minetti, R., Roubaud, A., Therssen, E., Ribaucour, M., Sochet, L. R.

The chemistry of pre-ignition of n-pentane and 1-pentene, Combust. Flame, 118, 1999, 213-220.

[11] Walker, R. W., Morley, G.

Basic chemistry of combustion, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 35 : *Low-temperature combustion and autoignition*, R. G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, 1997, Chap. I, 1-73.

[12] Ray D. J. M., Ruiz Diaz, R., Waddington, D. J.

Gas-Phase oxidation of butene-2 : the role of acetaldehyde in the reaction, Proc. Comb. Inst., 14, 1973, 259-266.

[13] Cullis, C. F., Hirschler, M. M.

Isotopic tracer studies of the further reactions of pentenes in the combustion of pentane, Proc. Roy. Soc. Lond. A., 364, 1978, 309-329.

[14] Baldwin, R. R., Hisham, M. W. M., Walker, R. W.

Elementary reactions involved in the oxidation of propene : Arrhenius parameters for the reaction $HO_2 + C_3H_6 = C_3H_6O + OH$, Proc. Comb. Inst. 20, 1984, 743-750.

[15] Ritter, E.

THERM : A computer code for estimating thermodynamic properties for species important to combustion and modeling, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 31(3), 1991, 400-408.

[16] Ribaucour, M., Lemaire, O., Minetti, R.

Low-temperature oxidation and autoignition of cyclohexene. A modeling study, Proc. Comb. Institut., 29, 2002, 1303-1310.

[17] Quelch, G. E., Gallo, M. M., Schaefer III, H. F.

Aspects of the reaction mechanism of ethane combustion. Conformations of the ethylperoxy radical, J. Am. Chem. Soc. 114, 1992, 8239-8247.

[18] Quelch, G. E., Gallo, M. M., Seh, M., Xie, Y., Schaefer III, H. F.

Aspects of the reaction mechanism of ethane combustion. 2. Nature of the intramolecular hydrogen transfer, J. Am. Chem. Soc. 116, 1994, 4953-4962.

[19] Chen, C. J., Bozzelli, J. W.

Thermochemical property, pathway and kinetic analysis on the reactions of allylic isobutenyl radical with O₂ : An elementary reaction mechanism for isobutene oxidation, J. Phys. Chem. A, 104, 2000, 9715-9732.

[20] Hahn, D. K., Klippenstein, S. J., Miller, J. A.

A theoretical analysis of the reaction between propargyl and molecular oxygen, Faraday Discuss., 119, 2002, 79-100.

[21] Roubaud, A., Minetti, R., Sochet, L. R.

Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure : Reactivity and auto-ignition, Combust. Flame, 121, 2000, 535-541.

[22] Chan, W. T., Pritchard, H. O., Hamilton, I.P.,

Self abstraction in aliphatic hydroperoxyl radicals, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 1998, 2303-2306.

[23] Lifschitz, A., Tamburu, C. J.

Isomerization and decomposition of 2,3-dimethyloxirane. Studies with a single-pulse shock tube, J. Phys. Chem., 99, 1995, 10251-10260.

[24] Stothard, N. D., Walker, R. W.

Arrhenius parameters for the addition of HO₂ radicals to (E)-but-2-ene over the range 400-520 °C, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 86(12), 1990, 2115-2119.

[25] Stark, M.S.

Epoxidation of alkenes by peroxy radicals in the gas-phase : structure-activity relationships, J. Phys. Chem. A, 101, 1997, 8296-8301.

[26] Stark, M. S.

Addition of peroxy radicals to alkenes and the reaction of oxygen with alkyl radicals, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 4162-4170.

[27] Griffiths, J. F., Hughes, K. J., Porter, R.

The role and rate of hydrogen peroxide decomposition during hydrocarbon two-stage autoignition, Proc. Comb. Instit., 30, 2004, sous presse.

CHAPITRE V

OXYDATION ET AUTO-INFLAMMATION DE MELANGES BINAIRES

<i>Introduction</i>	113
Préambule : Réactivité de l'iso-octane et du toluène purs	114
a) L'iso-octane	114
b) Le toluène	116
I. Etude du mélange iso-octane/toluène 65/35	118
a) Positionnement de la réactivité du mélange 65/35	118
b) Auto-inflammation du mélange iso-octane/toluène 65/35	119
c) Comparaisons entre le mélange et les hydrocarbures isolés	121
d) Comparaison avec un partenaire plus réactif : le mélange n-heptane/toluène 50/50	123
e) Analyse des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène 65/35	125
f) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène 65/35	129
II. Etude du mélange iso-octane/1-hexène 82/18	130
a) Auto-inflammation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18	130
b) Comparaison de la réactivité du mélange avec celles des hydrocarbures isolés	132
c) Identification des intermédiaires réactionnels d'oxydation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18	133
d) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18	136
III. Etude du mélange toluène/1-hexène 70/30	138
a) Auto-inflammation du mélange toluène/1-hexène 70/30	138
b) Comparaison de la réactivité du mélange avec celles des hydrocarbures isolés	140
c) Analyse des produits d'oxydation du mélange toluène/1-hexène 70/30	141
d) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange toluène/1-hexène 70/30	144
<i>Conclusions</i>	147
<i>Références bibliographiques</i>	149

Introduction

L'oxydation de basse température des hydrocarbures présents dans les carburants est un sujet qui a fait l'objet de recherches intensives depuis le milieu du XX^e siècle, et cela en raison de deux phénomènes liés aux performances des moteurs : le cliquetis et la formation des polluants imbrûlés. Les différentes classes d'hydrocarbures ont donc fait l'objet d'études comme celle présentée au chapitre précédent, qui ont pour but de connaître les propriétés d'inflammation et de réactivité d'un composé, ainsi que son mécanisme d'oxydation dans ce domaine de température où des interactions thermocinétiques peuvent avoir lieu. Ces études ont montré que les trois classes de composés les mieux représentées dans les carburants – les alcanes, les alcènes et les aromatiques – ont des schémas réactionnels sensiblement différents dans ces conditions. Le mécanisme réactionnel de basse température des alcanes est dominé par la peroxydation de radicaux alkyles. Les alcènes réagissent aussi par ce biais, mais présentent des voies particulières dues à la présence d'une double liaison. Les aromatiques réagissent peu dans ces conditions, sauf s'ils présentent une chaîne latérale longue. Les différences observées entre les réactivités de composés issus de ces trois classes laissent présager que des interactions entre mécanismes peuvent intervenir dans un environnement de composition aussi complexe qu'une essence. Par exemple, des mesures d'indice d'octane de mélanges ont montré qu'un mélange pouvait présenter une réactivité supérieure ou inférieure à chacun des hydrocarbures purs [1]. Avant de pouvoir étudier un mélange d'hydrocarbures servant de « carburant-modèle », il convient d'abord d'examiner comment ces composés issus de différentes classes se comportent en mélanges binaires. Dans ce but, une étude a été effectuée sur quatre mélanges : un mélange iso-octane/toluène 65/35, un mélange n-heptane/toluène 50/50, un mélange iso-octane/1-hexène 82/18, et enfin un mélange toluène/1-hexène 70/30 (toutes les compositions étant données en moles). Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés et comparés à ceux des hydrocarbures isolés. Des analyses qualitatives et quantitatives ont été effectuées, afin de mettre à jour des éventuelles interactions entre partenaires.

PREAMBULE : REACTIVITE DE L'ISO-OCTANE ET DU TOLUENE PURS

L'iso-octane et le toluène pris isolément ont déjà été étudiés avec la machine à compression rapide de Lille [2,3]. Les résultats obtenus pour ces hydrocarbures isolés seront rappelés brièvement, afin de comparer plus aisément leur comportement seuls et en mélanges.

a) L'iso-octane

Auto-inflammation de l'iso-octane

L'iso-octane a été étudié en machine à compression rapide à $\phi = 1$ pour des pressions entre $P_{PMH} = 10,7$ et $16,0$ bar, et des températures de cœur comprises entre $T_c = 664$ et 870 K par Minetti et al. [2]. L'évolution de ses délais d'auto-inflammation en fonction de la température est comparée avec celle du n-heptane à la figure 5.1. Malgré son caractère ramifié, l'iso-octane présente la même phénoménologie d'auto-inflammation que le n-heptane : une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide et coefficient négatif de température associé (Figure 5.1). Néanmoins, les pressions d'auto-inflammation sont plus élevées et la zone de coefficient négatif est située à des températures plus basses.

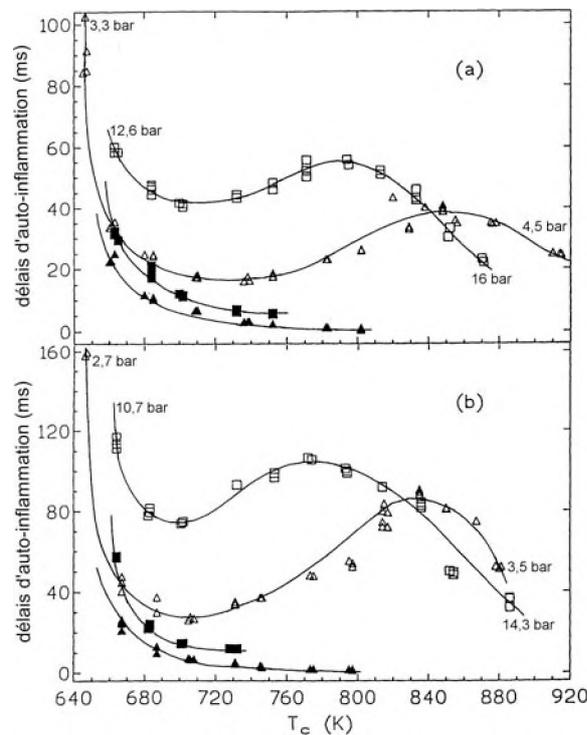


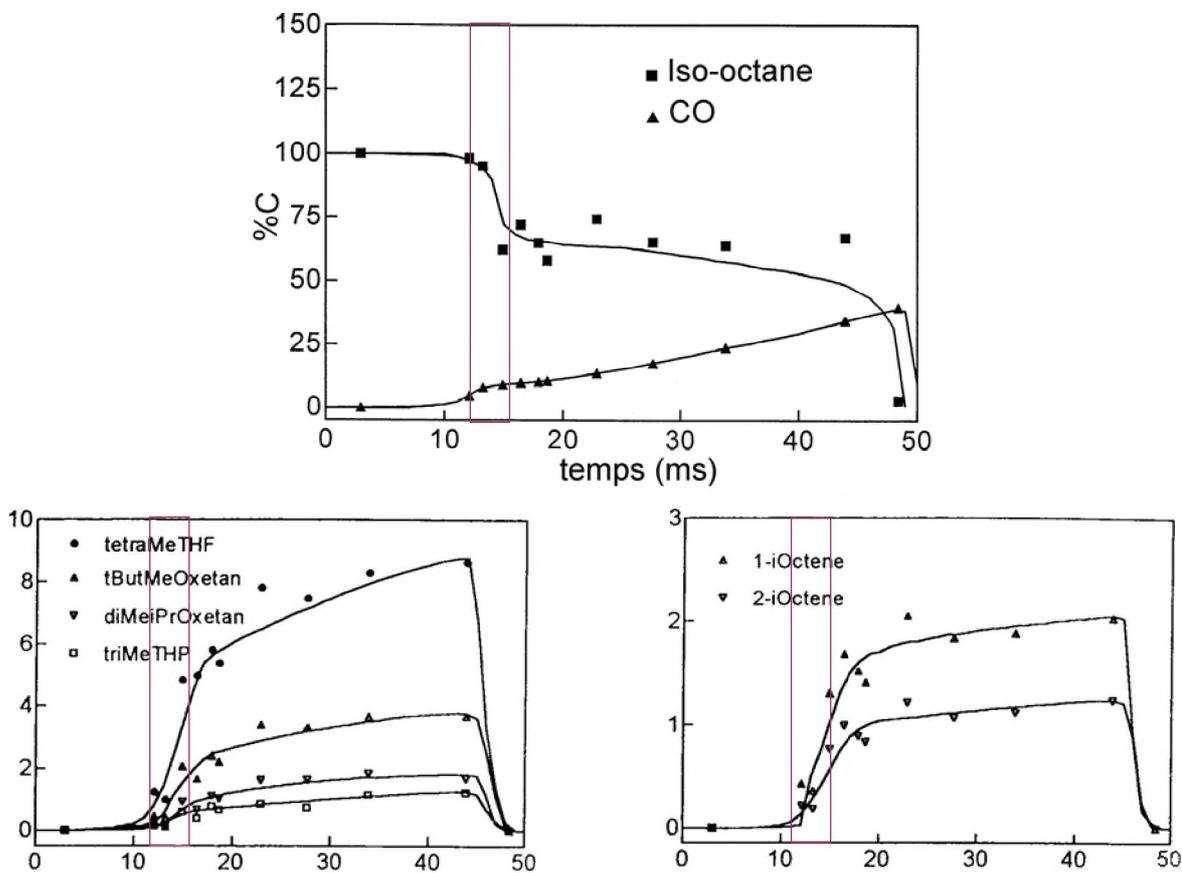
Figure 5.1 : Evolution des délais d'auto-inflammation en deux stades en fonction de la température de cœur de l'iso-octane (□, ■), comparés à ceux du n-heptane (△, ▲).

Produits intermédiaires d'oxydation de l'iso-octane

Des analyses chromatographiques de produits ont été effectuées pour $T_C = 708$ K et $P_{PMH} = 13,4$ bar. Trente deux produits différents ont été identifiés. Parmi ceux-ci, notons :

- les aldéhydes : formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propanal, 2-méthylpropanal, 2-méthylpropenal, et 2,2-diméthylpropanal.
- les alcènes : propène, isobutène, 2-méthyl-1-butène, 1,3-pentadiène, 4,4-diéthyl-1-pentène, 4,4-diméthyl-2-pentène, (*cis* et *trans*), 2,4-diméthyl-2-pentène, 2,4-diéthyl-1-pentène, 2,4,4-triméthyl-1-pentène, 2,4,4-triméthyl-2-pentène.
- les éthers cycliques : un furanne, un pyranne et deux oxétanes (voir figure 5.3).

Les profils de concentration de produits intermédiaires ont été mesurés et sont présentés à la figure 5.2. Les profils temporels de ces espèces au cours du délai d'auto-inflammation montrent l'apparition successive des alcènes et des hétérocycles en C_8 , puis des espèces plus légères. Le monoxyde de carbone se forme en dernier lieu. L'identification des produits intermédiaires en C_8 a permis de reconnaître les voies principales d'oxydation de basse température par peroxydation des radicaux alkyles (figure 5.3).



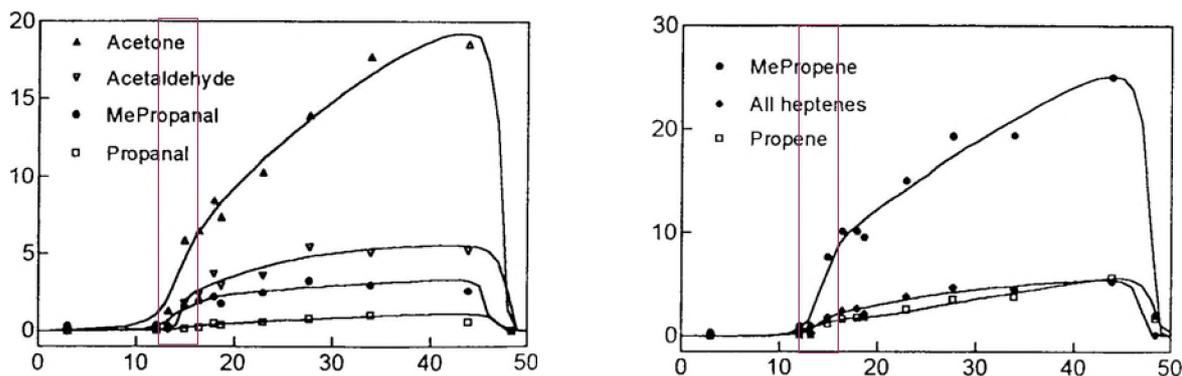


Figure 5.2 : Evolution de l'iso-octane et du monoxyde de carbone au cours du délai d'auto-inflammation à 708 K. La position de la flamme froide est représentée par le rectangle marron.

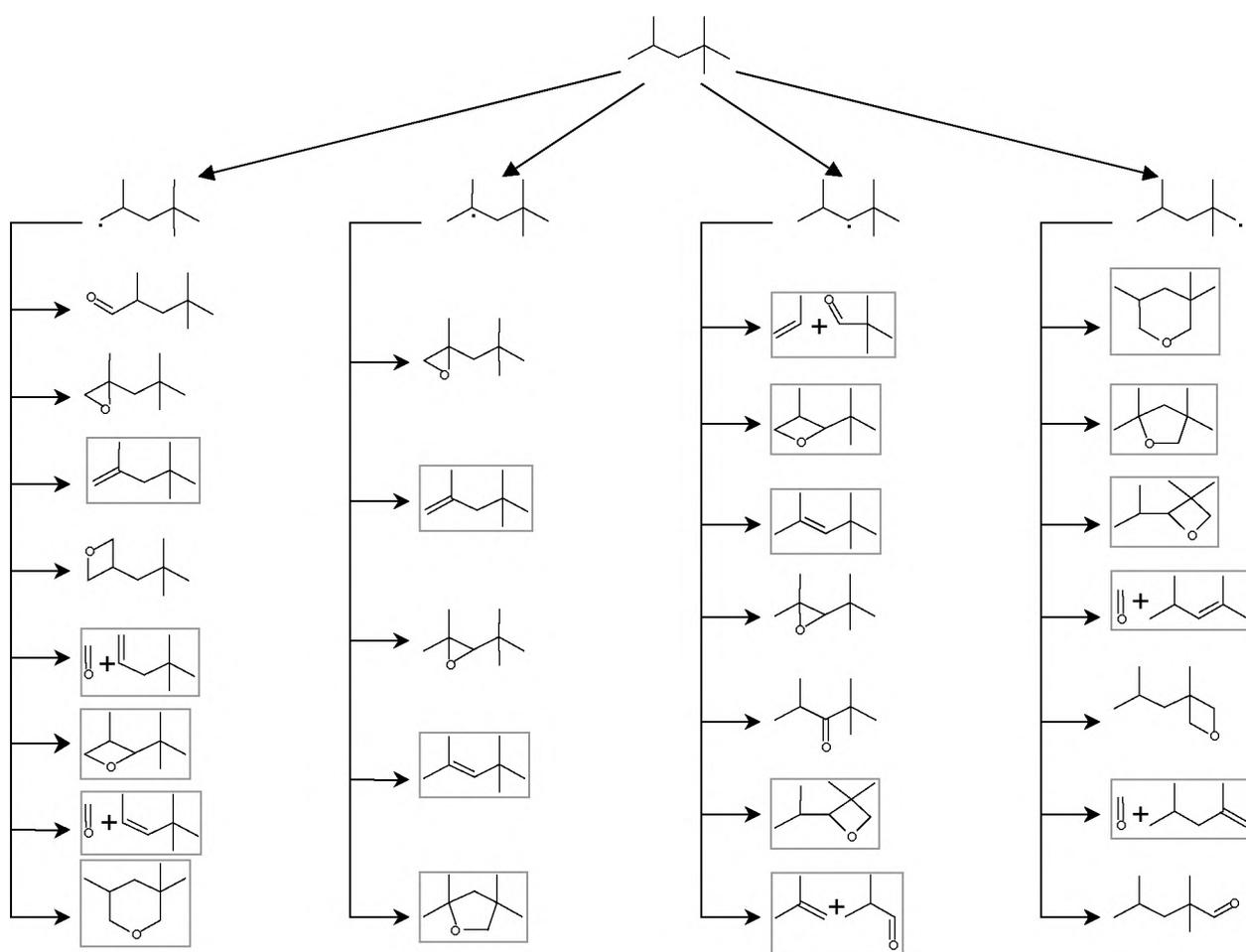


Figure 5.3 : Schéma d'oxydation de l'iso-octane à basse température et haute pression. Les espèces détectées sont encadrées.

b) Le toluène

Auto-inflammation

Le toluène et dix autres hydrocarbures aromatiques ont été étudiés avec la machine à compression rapide de Lille par A. Roubaud [3]. Il est très résistant à l'auto-inflammation. A ϕ

= 1, il a fallu atteindre $T_C = 910$ K et $P_{PMH} = 17,5$ bar pour en provoquer l'auto-inflammation par compression. Dans ces conditions, et même à plus haute pression, les délais observés sont relativement longs (figure 5.4a). L'auto-inflammation se produit en un stade, après une longue période de quasi-stationnarité et l'élévation brusque de la pression à l'auto-inflammation est à l'origine d'oscillations d'une fréquence de 10 kHz et d'une amplitude de l'ordre de 50 bar. Ce comportement n'est pas particulier au toluène. Tous les hydrocarbures aromatiques monocycliques qui ne possèdent que des chaînes latérales courtes et éloignées de plus de 2 carbones aromatiques (m-xylène, p-xylène, triméthylbenzène symétrique) présentent la même résistance à l'auto-inflammation (figure 5.4b). A ce titre, ils se distinguent nettement dans la famille des aromatiques à plus longue chaîne (éthyl-, propyl-, butylbenzène) ou à substituants en ortho (o-xylène, éthyltoluène, triméthylbenzène vicinal et asymétrique).

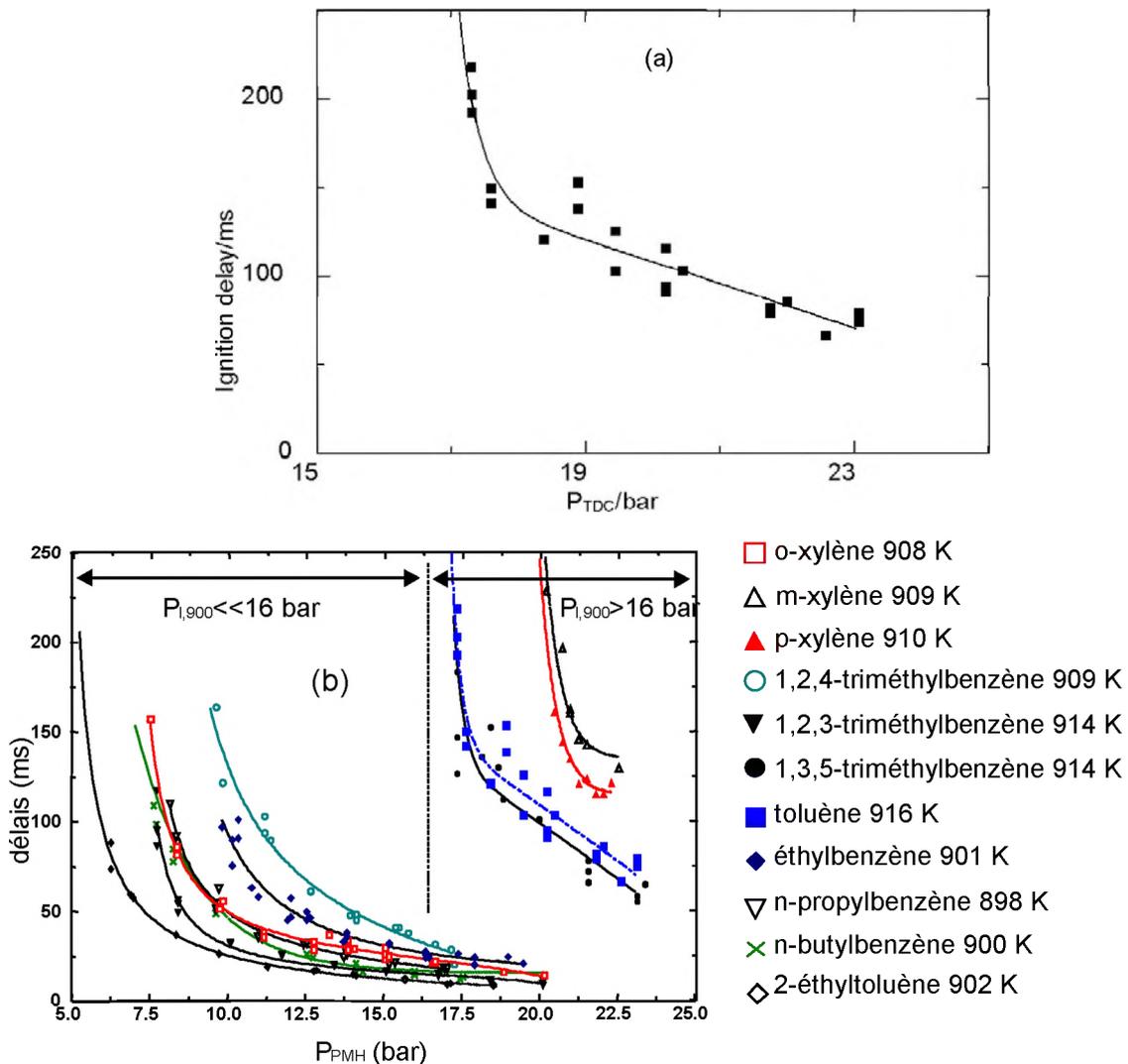


Figure 5.4 : Evolution des délais d'auto-inflammation du toluène seul en fonction de la pression (a), puis comparaison avec d'autres hydrocarbures aromatiques (b). $T_C = 907 \pm 9$ K. [3]

Produits intermédiaires d'oxydation du toluène

L'auto-inflammation est brutale. L'analyse du mélange gazeux pendant 95 % du délai n'a pas permis de mettre en évidence une évolution chimique : ni conversion du toluène, ni apparition de produits intermédiaires. Ce n'est que quelques millisecondes avant l'auto-inflammation qu'une consommation du toluène est mesurable mais n'excède pas 2 %. Les produits d'oxydation formés sont, par ordre décroissant, le benzène, le benzaldéhyde et le phénol. Les conditions extrêmes de pression et la difficulté d'effectuer des prélèvements juste avant l'auto-inflammation n'ont pas permis d'obtenir plus d'informations.

I. ETUDE DU MELANGE ISO-OCTANE/TOLUENE 65/35

Si le toluène seul ne présente pas de chimie d'oxydation en dessous de 910 K en machine à compression rapide, il est probable que dans un carburant commercial contenant d'autres hydrocarbures il puisse être oxydé à plus basses températures par le pool de radicaux généré par des partenaires plus réactifs. Dans la présente étude, l'iso-octane a été choisi comme partenaire de co-oxydation du toluène en raison de sa représentativité comme alkylat des carburants commerciaux.

a) Positionnement de la réactivité du mélange 65/35

Afin d'examiner les influences mutuelles du toluène et de l'iso-octane sur la réactivité de leur mélange, les délais d'auto-inflammation ont été mesurés pour des proportions croissantes de toluène dans l'iso-octane à charge initiale et richesse globale identiques. Deux températures en fin de compression T_c distantes de 150 K ont été choisies : 693 et 856 K. A $T_c = 693$ K, la réactivité du toluène isolé est trop faible pour être mesurée. En revanche, l'iso-octane présente une auto-inflammation en deux stades avec émission lumineuse de flamme froide. A $T_c = 856$ K, le toluène isolé ne s'enflamme toujours pas et l'iso-octane isolé s'enflamme en un stade sans émission lumineuse intermédiaire.

Les résultats sont représentés à la figure 5.5 sous forme de l'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la teneur en toluène du mélange. On observe que les délais de flamme froide et d'auto-inflammation finale augmentent avec la teneur en toluène du mélange. Le toluène, même en faible proportion, a un effet de ralentissement très sensible à $T_c = 693$ K, alors qu'à $T_c = 856$ K il n'a que peu d'effet s'il ne constitue au moins 60 % du mélange. L'addition de 35% de toluène à l'iso-octane en maintenant constante la richesse globale double

le délai de flamme froide et triple le délai total à $T_c = 693$ K alors qu'à $T_c = 856$ K, l'accroissement du délai est nettement plus faible.

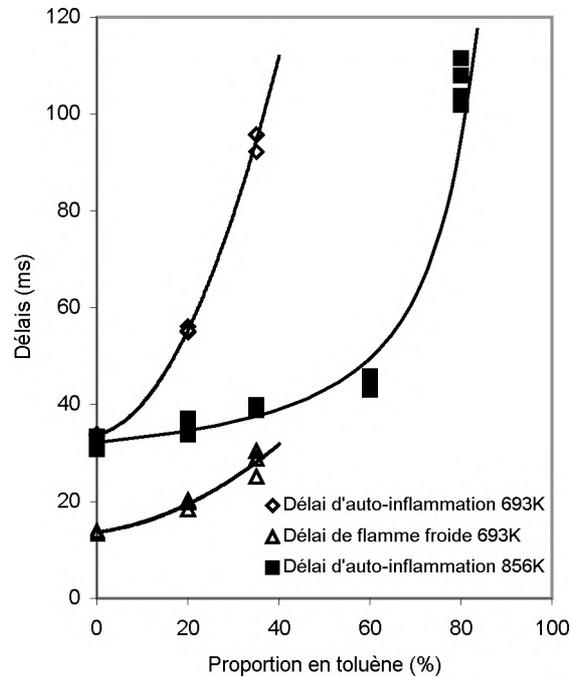


Figure 5.5 : Variation des délais d'auto-inflammation en fonction de la composition du mélange à deux températures. P_o : 93,3 kPa, $\phi = 1$.

b) Auto-inflammation du mélange iso-octane/toluène 65/35

L'auto-inflammation du mélange iso-octane/toluène a été étudiée de $T_c = 616$ à 855 K pour trois charges initiales différentes P_o : 80,0, 93,3 et 106,7 kPa, ce qui représente une gamme de pressions au point mort haut P_{PMH} de 12,0 à 19,5 bar. Pour les mesures effectuées à une charge initiale de $P_o = 106,7$ kPa, les pressions observées au point mort haut et pendant l'auto-inflammation n'ont pas permis de travailler avec un hublot en quartz qui ne résiste pas aux oscillations de pression qui pourraient résulter de l'auto-inflammation à ces hautes pressions. Les délais de flamme froide ont donc été mesurés à partir du saut de pression associé. Les limites de température en dessous desquelles il n'a pas été possible d'enflammer le mélange sont rapportées au tableau 5.1.

P_{PMH} (bar)	12	13,5	15,5
T_c (K)	655	635	635

Tableau 5.1 : Limites d'auto-inflammation du mélange iso-octane/toluène 65/35 à trois pressions au point mort haut P_{PMH} .

La résistance du mélange à l'auto-inflammation est relativement forte car même aux pressions les plus élevées les délais ne sont jamais inférieurs à 30 ms. Le mélange iso-octane/toluène 65/35 présente une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide, de $T_c = 635$ à 730 K. Au-delà de ces températures l'auto-inflammation est brutale et se fait en un stade. L'évolution du comportement de ce mélange en fonction de la température apparaît clairement si on compare les profils temporels de pression présentés à la figure 5.6 et obtenus après la compression d'une charge constante $P_o = 106,7$ kPa. A $T_c = 653$ K, le saut de pression du premier stade est important et conduit très rapidement à l'auto-inflammation finale. Au fur et à mesure que la température des gaz comprimés augmente, le saut de pression de la flamme froide se fait plus tôt et est moins intense. Le croisement des quatre profils $T_c = 690$, 714 , 730 et 756 K vers 60 ms indique la présence d'une zone de température à coefficient négatif.

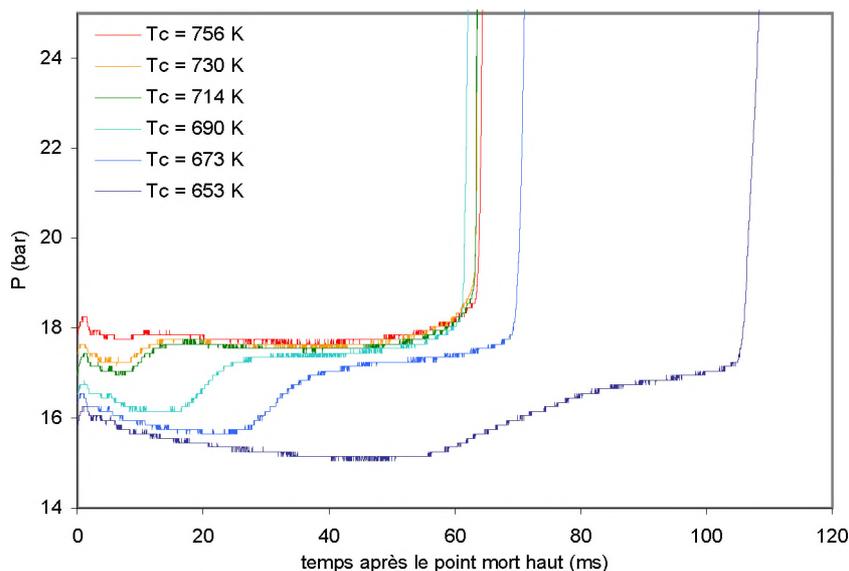


Figure 5.6 : Transition de l'auto-inflammation en 1 stade à l'auto-inflammation en 2 stades pour un mélange iso-octane/toluène 65/35 de $T_c = 653$ à 756 K. $P_o : 106,7$ kPa.

La figure 5.7 présente l'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du mélange iso-octane/toluène 65/35 aux trois charges étudiées.

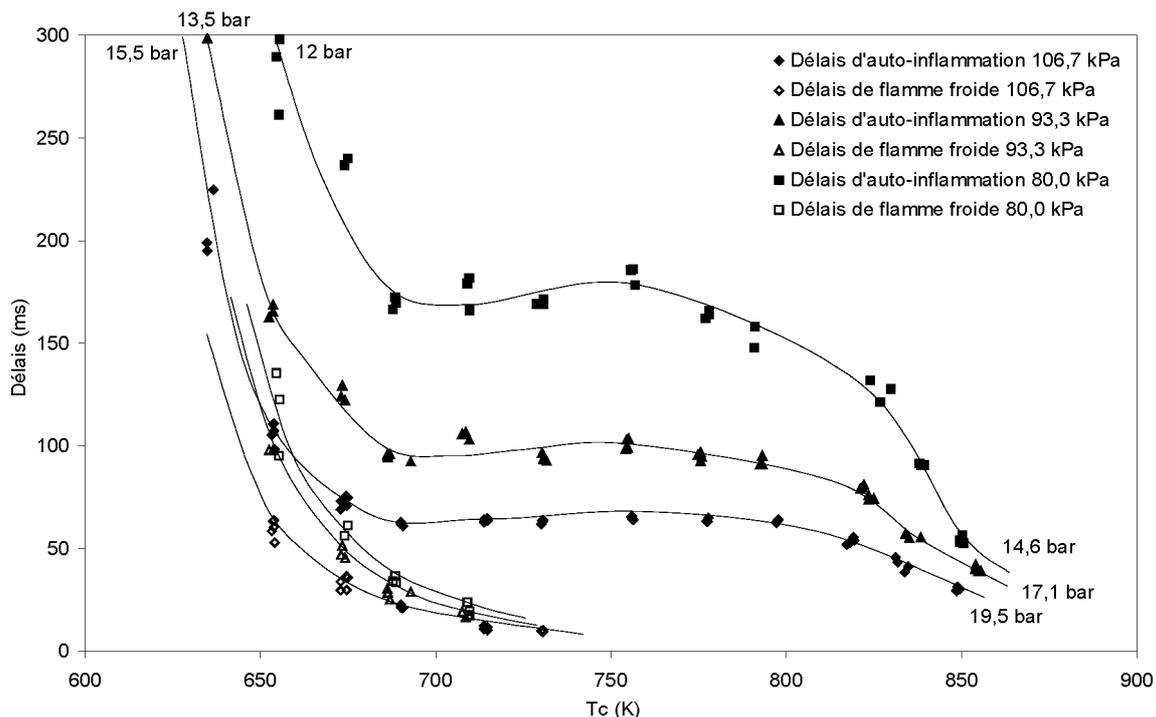


Figure 5.7 : Evolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du mélange iso-octane/toluène 65/35 à trois charges initiales P_o .

La réactivité du mélange iso-octane/toluène 65/35 présente le coefficient négatif de température caractéristique de l'iso-octane de $T_c = 690$ à 800 K. Pour la charge initiale la plus faible ($P_o = 80$ kPa), il est plus limité, entre $T_c = 690$ et $T_c = 760$ K. Comme dans le cas de l'iso-octane, cette zone se déplace légèrement vers les hautes températures lorsque la pression augmente.

A charge réduite, des délais longs, supérieurs à 300 ms, ont pu être observés. Ce comportement est différent de celui des alcanes et iso-alcanes purs pour lesquels l'auto-inflammation par compression rapide ne se produit jamais après un délai supérieur à 150 ms. Une phénoménologie d'auto-inflammation avec des délais dépassant 150 ms n'a été observée que pour des hydrocarbures aromatiques et certains alcènes. Ceux-ci sont l'objet d'interactions thermocinétiques particulières conduisant à des auto-inflammations même après des délais de plusieurs centaines de millisecondes et ce malgré les pertes thermiques aux parois qui font progressivement disparaître le cœur adiabatique.

c) Comparaisons entre le mélange et les hydrocarbures isolés

Evolution des délais avec la température

Les délais obtenus pour le mélange sont comparés aux délais obtenus dans le même domaine de pressions pour l'iso-octane isolé à la figure 5.8. La limite d'auto-inflammation du toluène

obtenue vers 916 K y est aussi rapportée. La figure présente les résultats sous forme d'un diagramme d'Arrhenius, plus adapté à une comparaison directe des coefficients de température. Manifestement, le remplacement de 35% de l'iso-octane par le toluène diminue la réactivité sans modifier profondément la phénoménologie de l'auto-inflammation propre à l'iso-octane. Cependant le coefficient négatif de température est moins marqué, déplacé quelque peu vers les hautes températures et l'écart entre les délais augmente à basse température. Le domaine des flammes froides est moins étendu. Le coefficient de température observé pour les délais de flamme froide est constant en accord avec la loi d'Arrhenius, mais est modifié par l'ajout de toluène. On peut aussi remarquer que l'augmentation des délais due au toluène est nettement plus sensible à basse température lorsque l'auto-inflammation se produit en deux stades (un facteur 5 à $T_c = 660$ K) qu'à plus haute température lorsque l'auto-inflammation se produit en un stade (un facteur 1,7 à $T_c = 850$ K). Cet effet de température sur la réactivité a déjà été mis en évidence à la figure 5.5.

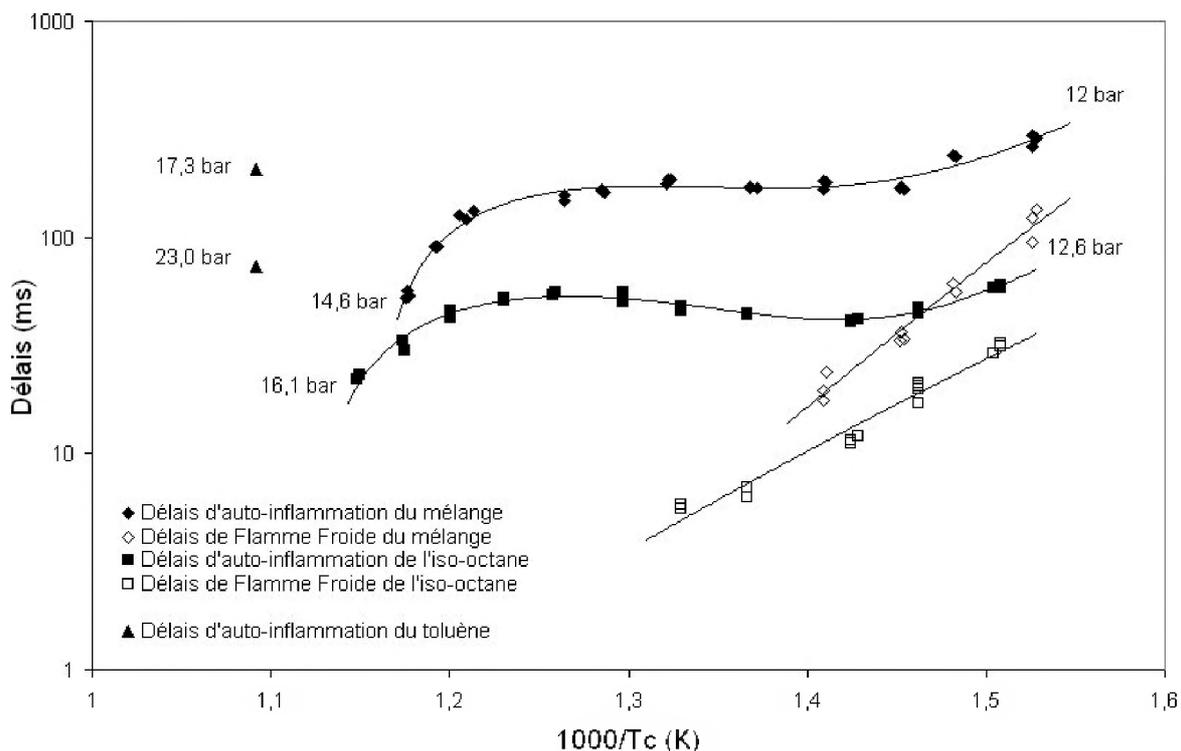


Figure 5.8 : Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du mélange iso-octane/toluène 65/35 et de l'iso-octane seul en fonction de la température.

Evolution des délais avec la pression

Les comparaisons des délais en fonction de la pression du mélange et des hydrocarbures constitutifs pris isolément sont montrés aux figures 5.9a et b.

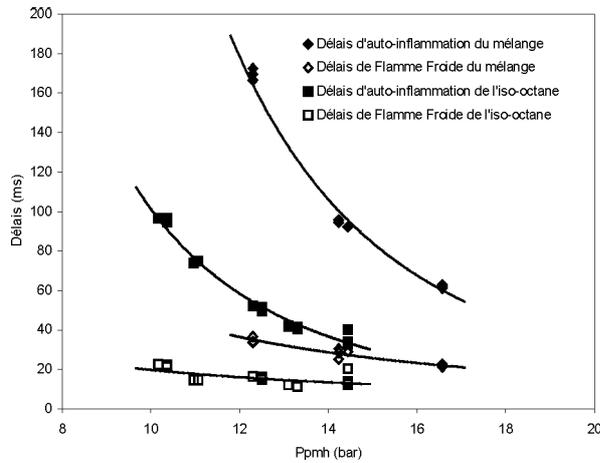


Figure 5.9a : Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide en fonction de la pression au point mort haut P_{PMH} pour le mélange iso-octane/toluène 65/35 et l'iso-octane seul. $T_c = 690$ K.

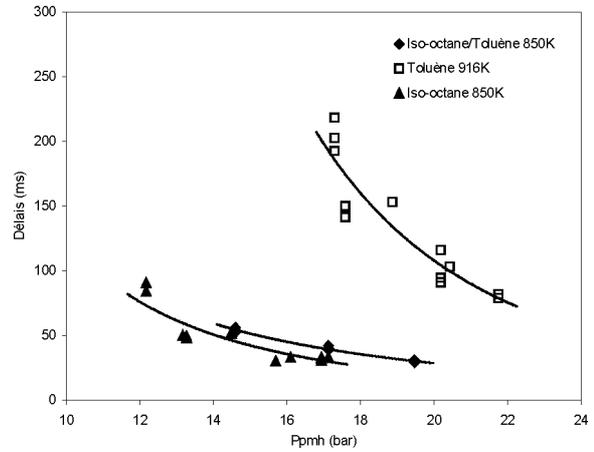


Figure 5.9b : Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la pression au point mort haut P_{PMH} pour le mélange iso-octane/toluène 65/35, l'iso-octane seul et le toluène seul.

A $T_c = 690$ K le comportement du mélange est semblable à celui de l'iso-octane pur, mais avec des délais plus longs (figure 5.9a). Le comportement du mélange aux températures supérieures à $T_c = 850$ K est très proche du comportement de l'iso-octane pur (figure 5.9b).

d) Comparaison avec un partenaire plus réactif : le mélange n-heptane/toluène 50/50

Des essais comparatifs ont été effectués pour un mélange n-heptane/toluène 50/50. Ce mélange est beaucoup plus réactif que le mélange iso-octane/toluène 65/35 et permet de travailler dans des conditions de pression plus douces. Ce mélange a fait l'objet d'une étude de $T_c = 640$ à 860 K, à quatre charges initiales P_o (26,7, 33,3, 40,0, et 46,7 kPa) et pour des pressions au point mort haut P_{PMH} variant de 3,9 à 8,7 bar. Les résultats sont reproduits à la figure 5.10. Le mélange n-heptane/toluène 50/50 présente également une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide et un coefficient négatif de température très étendu de $T_c = 690$ à 840 K. Comme dans le cas du mélange iso-octane/toluène 65/35, les délais d'auto-inflammation peuvent atteindre des valeurs élevées aux basses températures, caractéristiques de la présence d'aromatiques.

En comparant les délais d'auto-inflammation du mélange avec ceux du n-heptane pur, on peut voir que la zone de coefficient négatif se situe à des températures plus élevées. Ce même comportement a été observé pour le mélange iso-octane/toluène 65/35.

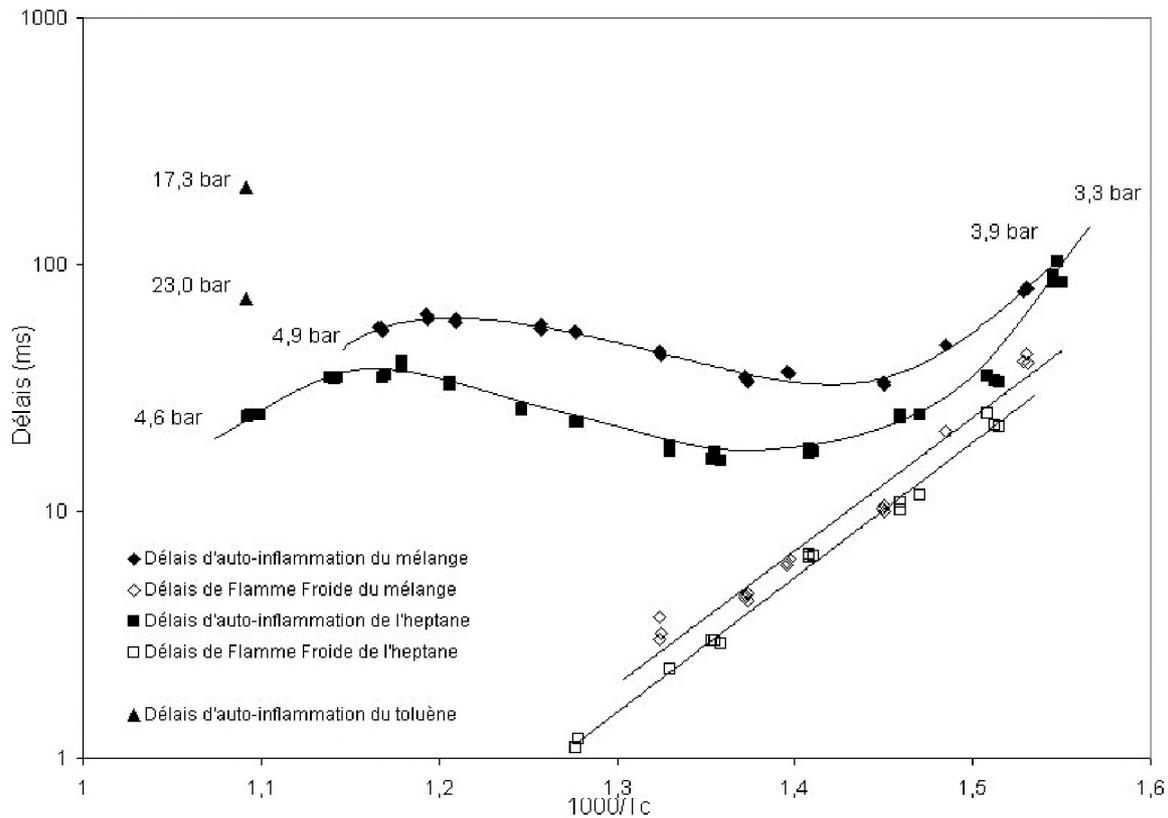


Figure 5.10 : Evolution des délais d'auto-inflammation du mélange n-heptane/toluène 50/50 en fonction de la température, comparée à celle du n-heptane.

Le remplacement partiel d'un alcane par le toluène n'a pas le même effet sur le n-heptane et sur l'iso-octane. En dessous de $T_c = 750$ K, lorsque l'auto-inflammation se produit en deux stades, l'effet est beaucoup plus marqué sur l'iso-octane que sur le n-heptane, tandis qu'au dessus de $T_c = 750$ K, lorsque l'auto-inflammation se produit en un stade, les deux effets sont comparables. On peut noter que les délais de flamme froide du mélange n-heptane/toluène ne varient pratiquement pas avec l'ajout de toluène, et que leur coefficient de température est le même. Ce comportement contraste avec ce qui a été observé pour le mélange iso-octane/toluène à la figure 5.8. En outre, l'écart entre les délais diminue aux basses températures, alors qu'il augmente dans le cas du mélange iso-octane/toluène (figure 5.8). On peut supposer que, dans le cas du mélange contenant le n-heptane, la réactivité de basse température est dominée par l'oxydation rapide du n-heptane.

Si la présence de toluène ralentit la vitesse d'oxydation dans les deux cas, il est fort probable que le mécanisme est différent. Dans le cas du n-heptane, les coefficients de température sont beaucoup moins affectés par la présence du toluène que dans le cas de l'iso-octane, malgré les conditions plus favorables à une interaction (50/50 au lieu de 65/35). Les seuls faits marquants sont un allongement des délais et un glissement du coefficient négatif de température vers les basses températures qui s'interprète le plus simplement par un effet physique de dilution par le toluène et par un effet d'augmentation du rapport O_2/n -heptane. Il faut remarquer que le toluène subit l'arrachement de son hydrogène benzylique par O_2 ou plus vraisemblablement par le pool de petits radicaux, ce qui peut réduire quelque peu leur concentration. Dans le cas du n-heptane, la réactivité aux basses températures de l'alcane est trop rapide et intense pour être ralentie de manière importante par le toluène. Des analyses chimiques permettront d'en savoir plus sur le comportement du toluène.

e) Analyse des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène 65/35

Les interactions entre l'oxydation de l'iso-octane et du toluène ont fait l'objet d'une étude pour une pression au point mort haut de $P_{PMH} = 16,6 \pm 0,1$ bar (charge initiale $P_o = 106,7$ kPa) et une température de cœur $T_c = 700 \pm 3$ K. L'analyse chromatographique détaillée des produits intermédiaires d'oxydation (figure 5.II) a permis de détecter plus de 41 espèces chimiques différentes dont 39 ont été caractérisées (tableau 5.2) à partir des spectres de masse et des temps de rétention, tout en s'aidant de la connaissance des mécanismes d'oxydation des deux composés. Une attention particulière a été portée à la recherche des produits aromatiques.

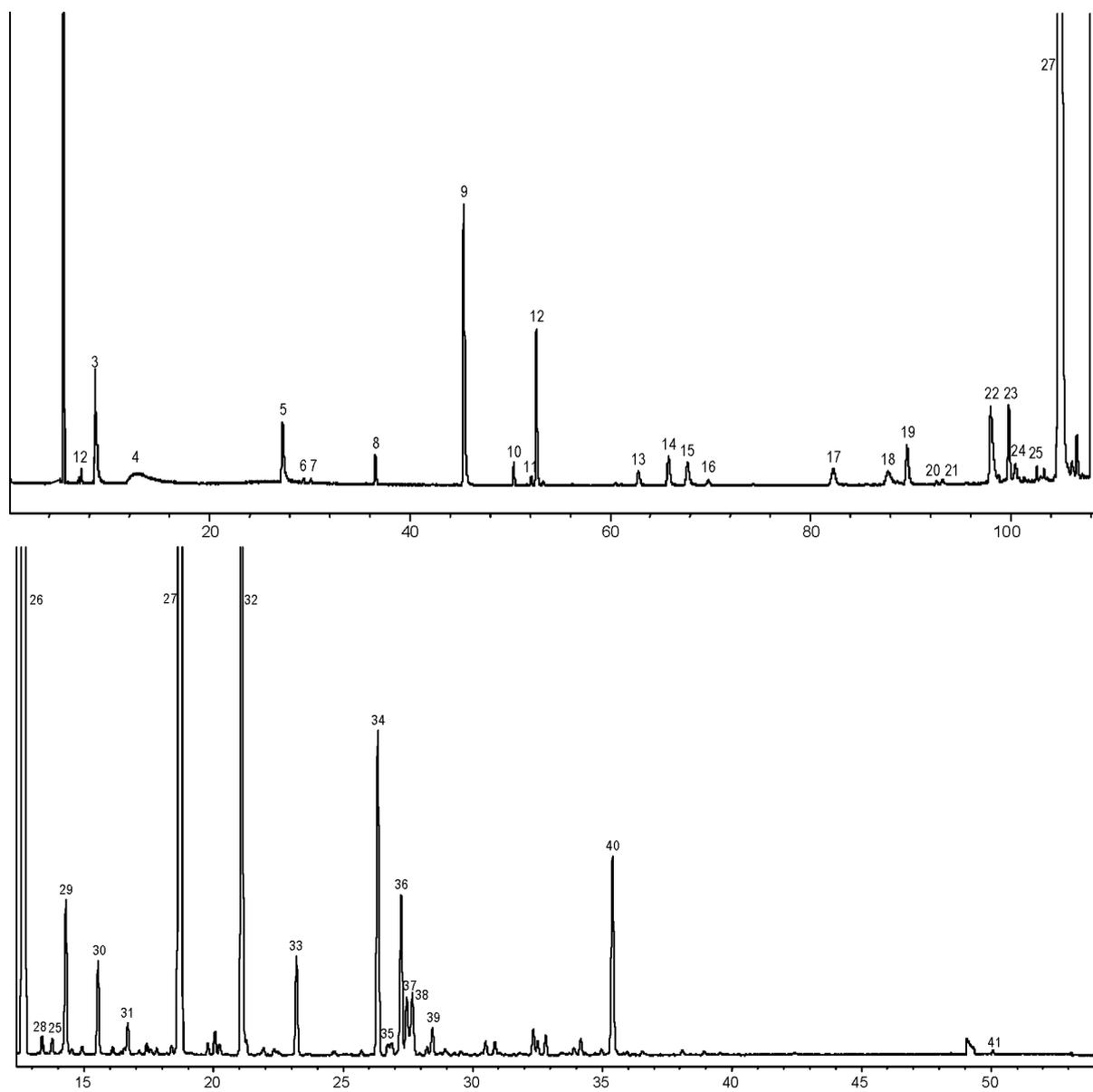


Figure 5.II : Chromatogrammes obtenus en GC/MS lors de l'analyse des produits intermédiaires du mélange iso-octane/toluène 65/35. $T_c = 700$ K, $P_{PMH} = 16,6$ bar.

Parmi les espèces identifiées, on notera la formation de formaldéhyde, d'acétaldéhyde, d'acroléine, toutes ces espèces faisant partie des toxiques ciblés par l'EPA.

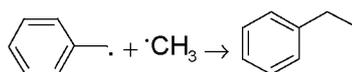
1	Acétylène		22		
2	Ethylène		23	Diméthylpentènes	
3	Eau + éthane		24		
4	Formaldéhyde		25	2,4-Diméthyl-1,3-pentadiène	
5	Propène		26	Toluène	
6	Allène		27	Iso-octane	
7	Propyne		28	(2,2-Diméthyl)propyloxirane	
8	Acétaldéhyde		29	2,2,4-Triméthyl-1-pentène	
9	Isobutène		30	2,2,4-Triméthyl-2-pentène	
10	Acroléine		31	C ₇ H ₁₂ O	
11	Propanal		32	2,2,4,4-Tétraméthyltétrahydrofuranne	
12	Acétone		33	3,3,5-Triméthyltétrahydropyranne	
13	2,2-Diméthyloxirane		34	2-Tertiobutyl-3-méthyloxétane	
14	2-Méthylpropénal		35	Ethylbenzène	
15	2-Méthylpropanal		36	3,3-Diméthyl-2-isopropyloxétane	
16	3-Butén-2-one		37	2-Tertiobutyl-3,3-diméthyloxirane	
17	2-Méthylpropén-1-ol		38	Mélange de cétone en C ₈	
18	2,2-Diméthylpropanal		39	C ₈ H ₁₄ O	
19	Benzène		40	Benzaldéhyde	
20			41	(3-Méthyl-3-butényl)benzène	
21	Méthylpentadiènes				

Tableau 5.2 : Produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène 65/35.

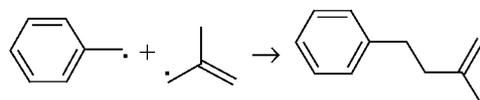
La majeure partie des produits identifiés sont des produits de l'oxydation de l'iso-octane. On retrouve en effet les éthers cycliques et alcènes en C₈ caractéristiques de ce mécanisme. Parmi les produits aromatiques issus de l'oxydation du toluène, on trouve essentiellement le benzène et le benzaldéhyde. Aucune trace de phénol n'a été détectée. Des analyses qualitatives équivalentes réalisées dans le cas du mélange n-heptane/toluène 50/50 ont aussi montré la formation de benzène et de benzaldéhyde, et l'absence de phénol.

Un des points remarquables est la formation de deux hydrocarbures aromatiques plus lourds que le toluène : l'éthylbenzène (déjà observé lors de l'oxydation des mélanges toluène/pentane [3]), et un produit plus complexe, le (3-méthyl-3-butényl)benzène. Selon toute vraisemblance, ces produits viennent des réactions de recombinaison radicalaire du radical benzyle avec des radicaux relativement stables issus de l'oxydation de l'iso-octane. Les voies réactionnelles proposées pour la formation des ces produits sont :

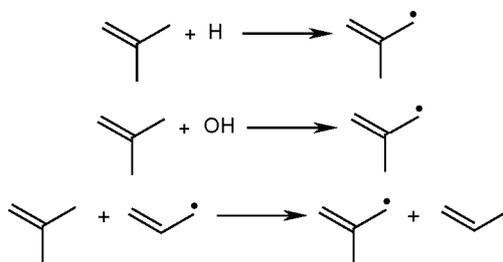
La recombinaison du radical benzyle avec un radical CH₃ pour l'éthylbenzène :



La recombinaison du radical benzyle avec un radical isobutényle pour le (3-méthyl-3-butényl)benzène :



Afin d'en apprendre plus sur cette voie réactionnelle, les voies de formation du radical isobutényle ont été recherchées dans le mécanisme détaillé de l'oxydation de l'iso-octane développé par H. Curran [4]. Une analyse de ce mécanisme montre que ce radical se formerait essentiellement à partir d'un arrachement d'hydrogène de l'isobutène par un radical H, OH, ou un radical allyle :



L'isobutène est un produit quantitativement important de l'oxydation de l'iso-octane. Le radical formé par arrachement d'un hydrogène aura une longue durée de vie car il est stabilisé par résonance.

f) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange iso-octane/toluène 65/35

Des analyses quantitatives ont été effectuées à l'aide des prélèvements obtenus par détente à des temps différents lors de vingt-trois expériences de compression. Les profils de concentration des produits intermédiaires d'oxydation dosés du mélange iso-octane/toluène 65/35 à $T_c = 700$ K et $P_{PMH} = 16,6$ bar sont présentés à la figure 5.12. L'ensemble des produits dosés représente 100 ± 11 % du carbone introduit jusque la flamme froide. Après celle-ci, la somme du carbone dosé représente 88 ± 6 % du carbone introduit, le carbone non dosé faisant partie des espèces non identifiées et du dioxyde de carbone.

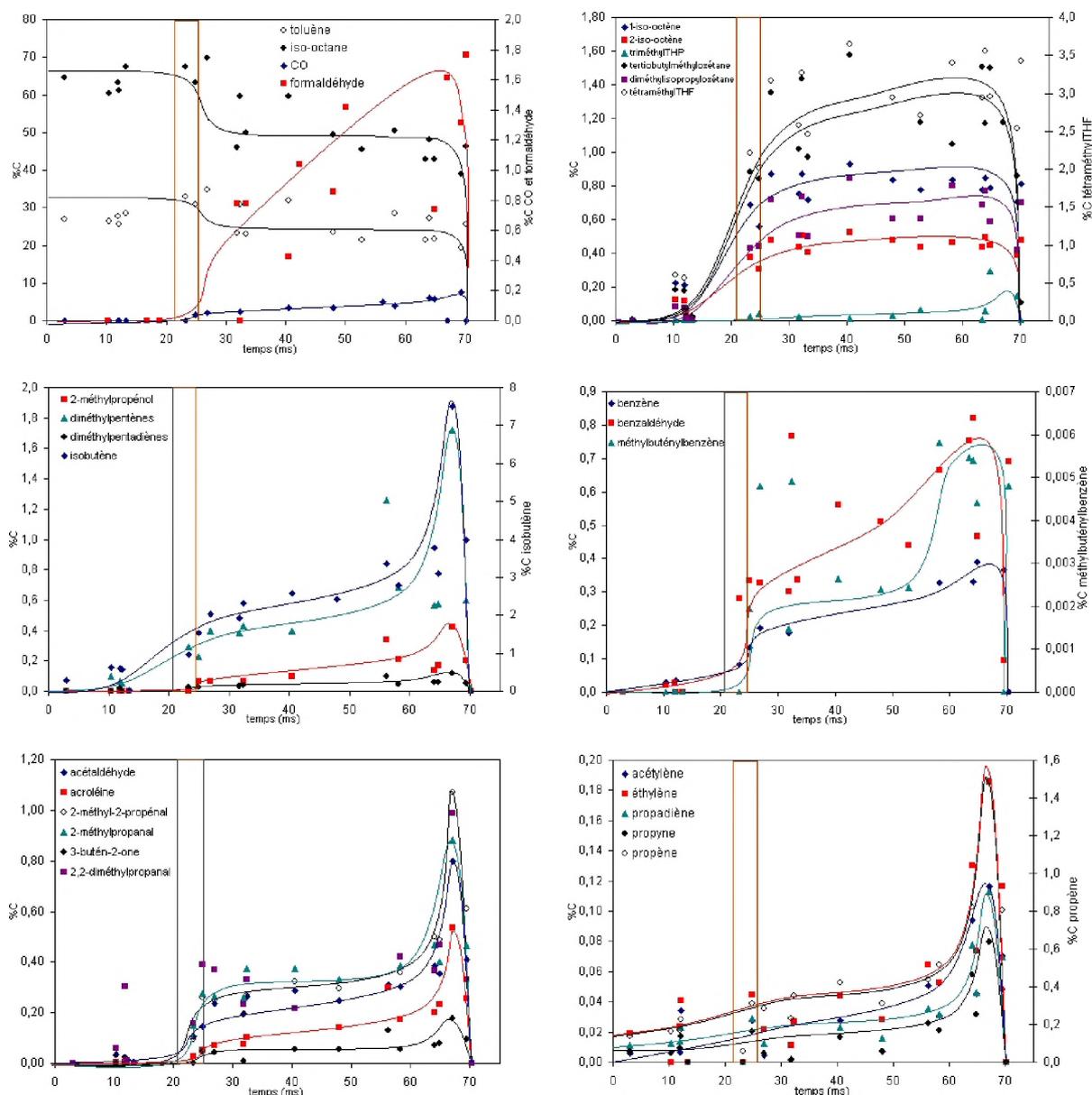


Figure 5.12 : Profils de concentration des produits intermédiaires du mélange iso-octane/toluène 65/35 pendant le délai d'auto-inflammation. $T_c = 700 \pm 3$ K, $P_{PMH} = 16,6 \pm 0,1$ bar.

Les deux hydrocarbures sont consommés pendant la flamme froide à hauteur de 30% de l'iso-octane et de 20 à 25 % du toluène. Les alcènes conjugués se forment les premiers, de même que les éthers cycliques en C₈ typiques de l'iso-octane. Leurs profils de concentration sont très similaires de ceux obtenus dans le cas de l'oxydation de l'iso-octane seul. En ce qui concerne les petits oxygénés et alcènes, les profils sont aussi similaires à ceux obtenus pour l'iso-octane pur. Le benzaldéhyde commence à se former pendant la flamme froide, puis augmente graduellement pendant le second stade, pour disparaître pendant l'auto-inflammation. L'incertitude subsiste quant au mécanisme de formation du benzaldéhyde par addition de dioxygène ou du radical hydroperoxyde au radical benzyle [5,6,7]. Le (3-méthyl-3-butényl)benzène apparaît pendant la flamme froide, puis reste à des concentrations relativement stables jusqu'à l'auto-inflammation. En cela il présente un profil intermédiaire entre l'isobutène et le benzaldéhyde (figure 5.12).

II. ETUDE DU MELANGE ISO-OCTANE/I-HEXÈNE 82/18

a) Auto-inflammation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18

L'auto-inflammation du mélange iso-octane/I-hexène 82/18 a été étudiée pour des températures de coeur $T_c = 630$ à 840 K, pour des pressions initiales $P_o = 60, 73,3$ et 80 kPa (pressions au point mort haut $P_{PMH} = 8,4$ à $14,1$ bar). Les limites d'auto-inflammation sont présentées dans le tableau 5.3.

P_{PMH} (bar)	8,6	10,3	11,4
T_c (K)	648	632	634

Tableau 5.3 : Limites d'auto-inflammation du mélange iso-octane/I-hexène 82/18 à trois pressions au point mort haut P_{PMH} .

Comme les deux hydrocarbures pris isolément, le mélange iso-octane/I-hexène présente une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide de $T_c = 650$ à 750 K. En dehors de ces limites, l'auto-inflammation se fait en un stade. Cinq profils de pression pendant le délai d'auto-inflammation situés dans la zone de flamme froide sont présentés à la figure 5.13.

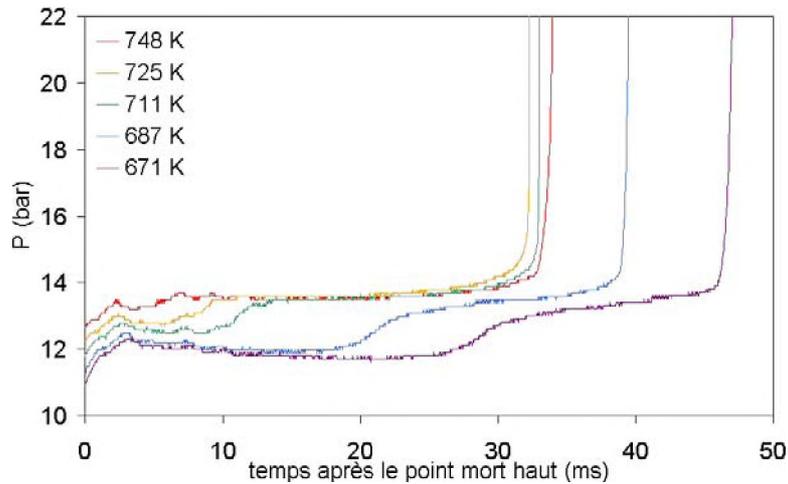


Figure 5.13 : Profils de pression obtenus lors du délai d'auto-inflammation du mélange iso-octane/1-hexène à cinq températures. $P_0 = 73,3$ kPa.

Les délais d'auto-inflammation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18 et leur évolution avec la température sont présentés aux trois charges sur la figure 5.14. L'évolution des délais d'auto-inflammation en fonction de la température manifeste un coefficient négatif de température de $T_c = 710$ à 810 K pour les deux charges les plus élevées, et de $T_c = 685$ à 770 K pour la charge la plus faible. Ce coefficient négatif de températures existe chez chacun des hydrocarbures pris séparément. Il se décale vers les hautes températures lorsque la pression augmente.

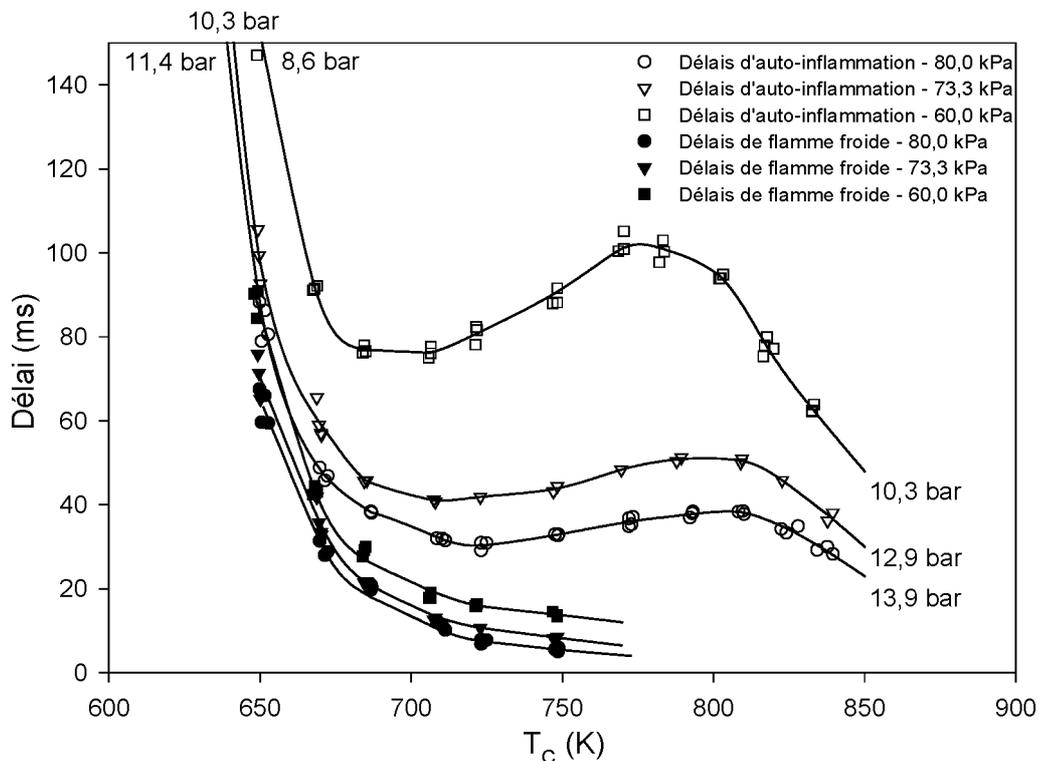


Figure 5.14 : Evolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du mélange iso-octane/1-hexène 82/18 en fonction de la température à trois charges initiales.

b) Comparaison de la réactivité du mélange avec celles des hydrocarbures isolés

La comparaison des délais en fonction de la pression au point mort haut du mélange et des hydrocarbures constitutifs pris isolément est montrée figure 5.15. Elle montre la réactivité intermédiaire du mélange vis-à-vis des deux hydrocarbures isolés.

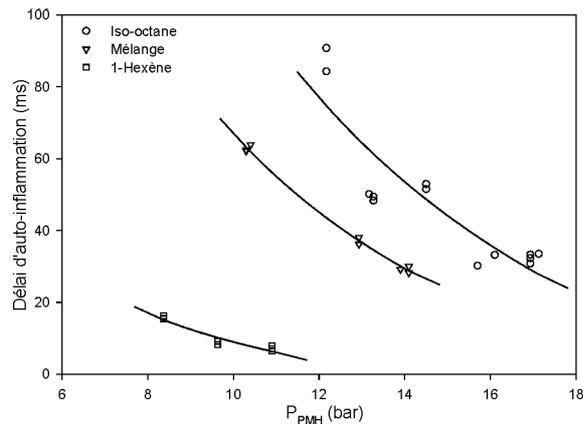


Figure 5.15 : Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation avec la pression du mélange iso-octane/1-hexène 82/18, de l'iso-octane et du 1-hexène isolés. $T_c = 840$ K.

Afin de comparer la réactivité du mélange entre 650 et 900 K avec celles des hydrocarbures isolés à des pressions équivalentes, les délais d'auto-inflammation du 1-hexène ont été ramenés à des pressions de 11,6 à 14 bar à partir des données obtenues à plus basses pressions. Une relation empirique linéaire entre le logarithme du délai et le logarithme de la pression a été appliquée. La comparaison des délais d'auto-inflammation de l'iso-octane, du 1-hexène, et du mélange en représentation d'Arrhenius est présentée à la figure 5.16.

On peut remarquer que la phénoménologie de l'auto-inflammation du mélange est intermédiaire entre celle des hydrocarbures seuls. On notera aussi que le remplacement de 18% de l'iso-octane par du 1-hexène suffit à diminuer les délais d'auto-inflammation de l'iso-octane. De plus la zone de coefficient négatif de température est déplacée légèrement vers les hautes températures. Le coefficient de température des délais de flamme froide du mélange est constant et intermédiaire entre ceux des deux composés isolés.

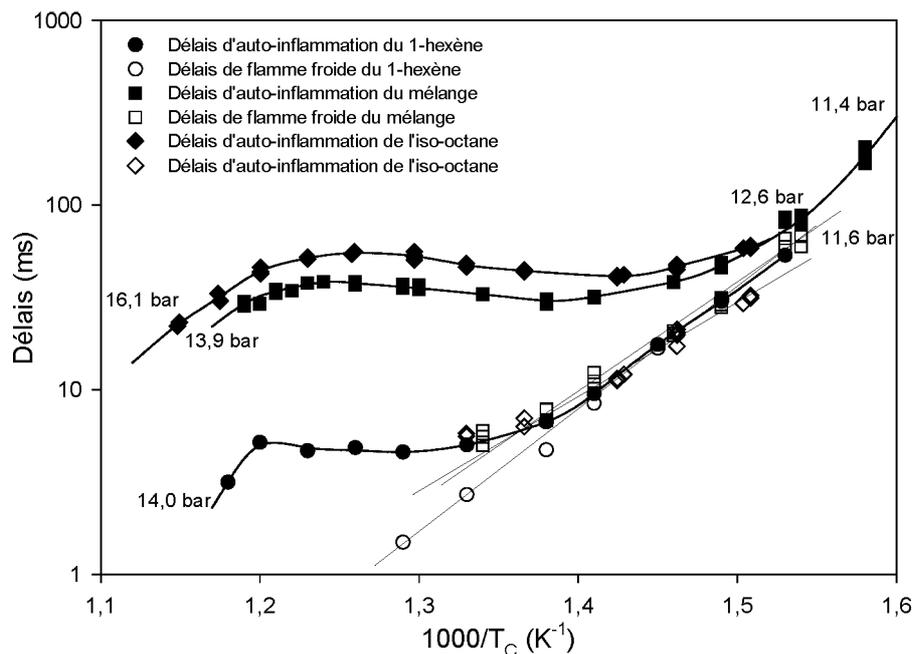


Figure 5.16 : Comparaison des délais d'auto-inflammation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18, de l'iso-octane seul, et du 1-hexène seul. Les délais du 1-hexène sont extrapolés à partir de mesures effectuées à plus basses pressions.

c) Identification des intermédiaires réactionnels d'oxydation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18

Les produits mixtes résultant des interactions entre les oxydations de l'iso-octane et du 1-hexène ont fait l'objet d'une recherche approfondie pour une pression au point mort haut de $P_{PMH} = 10,9 \pm 1$ bar (charge $P_o = 73,3$ kPa) et une température de $T_c = 706 \pm 3$ K.

L'analyse chromatographique détaillée des produits intermédiaires d'oxydation (figures 5.17) a permis de détecter plus de 49 espèces chimiques dont 41 ont été caractérisées (tableau 5.4), par l'analyse de leurs spectres de masse et la comparaison de leurs temps de rétention avec ceux des chromatogrammes des hydrocarbures pris isolément.

Parmi les espèces identifiées, on notera la présence de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acroléine, toutes ces espèces faisant partie des toxiques ciblés par l'EPA.

La majeure partie des produits identifiés fait partie des produits d'oxydation de l'iso-octane. Il s'agit d'alcènes et d'hétérocycles en C_8 , qui sont également présents pour la plupart dans le cas du mélange iso-octane/toluène. On retrouve aussi les produits majoritaires de l'oxydation du 1-hexène, et cela bien que le 1-hexène soit introduit en faible quantité.

La recherche d'interactions entre ces deux oxydations n'a permis de trouver aucun produit mixte. Une comparaison entre les chromatogrammes des produits lourds obtenus pour le mélange et ceux obtenus pour les hydrocarbures seuls est présentée à la figure 5.18. La variabilité des temps de rétention du chromatogramme de l'iso-octane est imputable à des conditions d'analyse légèrement différentes lors de l'étude de l'iso-octane en 1995.

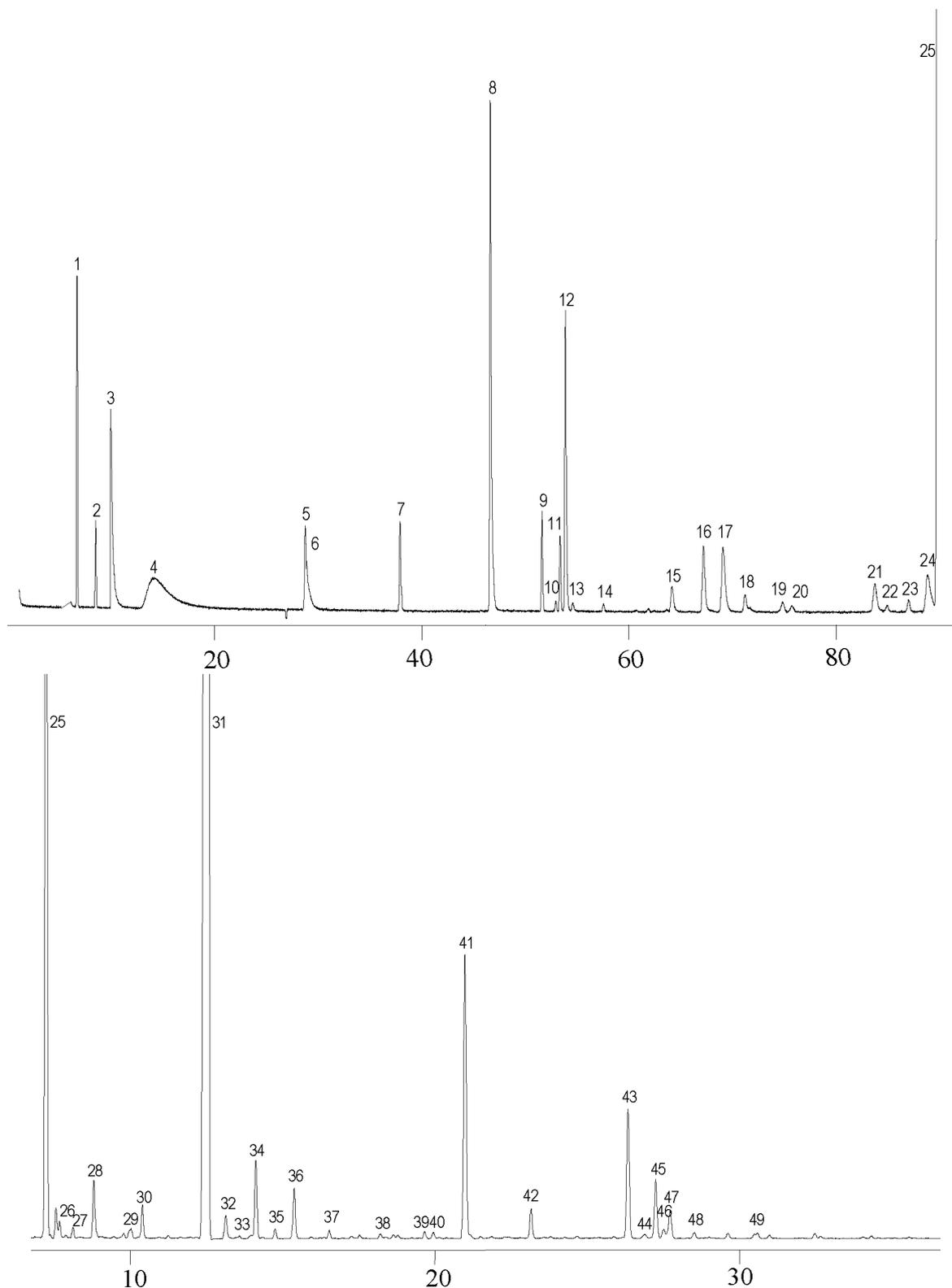


Figure 5.17 : Chromatogrammes obtenus en GC/MS lors de l'analyse des produits intermédiaires du mélange iso-octane/1-hexène 82/18. $T_c = 706$ K, $P_{PMH} = 10,9$ bar.

1	Dioxyde de carbone	CO_2	26	Méthylpentène	
2	Ethylène		27	Diméthylpentène	
3	Eau	H_2O	28	Diméthylpentène + hexadiène	
4	Formaldéhyde		29	Mélange de diméthylpentènes	
5	Propène		30	Diméthylpentène	
6	Méthanol	CH_3OH	31	Iso-octane	
7	Acétaldéhyde		32	Pentanal	
8	Isobutène		33	Diméthylpentadiène	
9	Acroléine		34	2,2,4-Triméthyl-1-pentène	
10	Furanne		35	Non identifié	
11	Propanal		36	2,2,4-Triméthyl-2-pentène	
12	Acétone		37	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	
13	2-Butanone		38	Produit inconnu de l'oxydation de l'iso-octane	
14	2-Propénol		39	4,4-Diméthyl-2-pentanone	
15	1,2-Diméthylloxirane		40	Produit inconnu de l'oxydation de l'iso-octane	
16	2-Méthyl-2-propénal		41	2,2,4,4-TétraméthylTHF	
17	2-Méthylpropanal		42	3,3,5-Triméthyltétrahydropyranne	
18	3-Butén-2-one (+ pentène)		43	2-Tertiobutyl-3-méthylloxétane	
19	Produit inconnu de l'oxydation du 1-hexène		44	Produit inconnu de l'oxydation de l'iso-octane	
20	Produit inconnu de l'oxydation du 1-hexène		45	3,3-Diméthyl-2-isopropylloxétane	
21	2-Méthylpropén-1-ol		46	2-Tertiobutyl-3,3-diméthylloxirane	
22	2-Buténal		47	Cétone en C_8 + contaminant	
23	Produit inconnu de l'oxydation du 1-hexène		48	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	
24	2,2-Diméthylpropanal		49	Non identifié	
25	1-Hexène				

Tableau 5.4 : Produits d'oxydation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18.

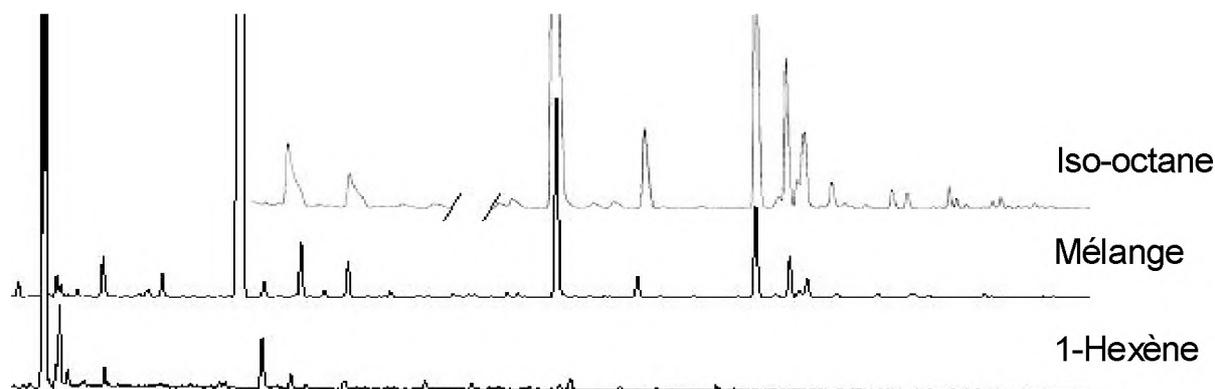


Figure 5.18 : Comparaison des chromatogrammes des produits lourds de l'oxydation de l'iso-octane, du mélange iso-octane/1-hexène 82/18 et du 1-hexène.

La comparaison des chromatogrammes montre que chacun des pics du chromatogramme obtenu avec le mélange se retrouve dans les chromatogrammes des hydrocarbures isolés.

d) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange iso-octane/1-hexène 82/18

Des analyses quantitatives ont été effectuées à l'aide des prélèvements obtenus par détente à des temps différents lors de seize expériences de compression. L'évolution des concentrations des produits d'oxydation principaux du mélange iso-octane/1-hexène pendant le délai d'auto-inflammation à $T_c = 702 \pm 3$ K et $P_{PMH} = 11,0 \pm 0,1$ bar est représentée à la figure 5.19. L'ensemble des produits dosés représente 100 ± 2 % du carbone introduit jusque la flamme froide. Après celle-ci, la somme du carbone dosé représente 90 ± 3 % du carbone introduit. Le reste est constitué des espèces non identifiées, du formaldéhyde et du dioxyde de carbone non dosés.

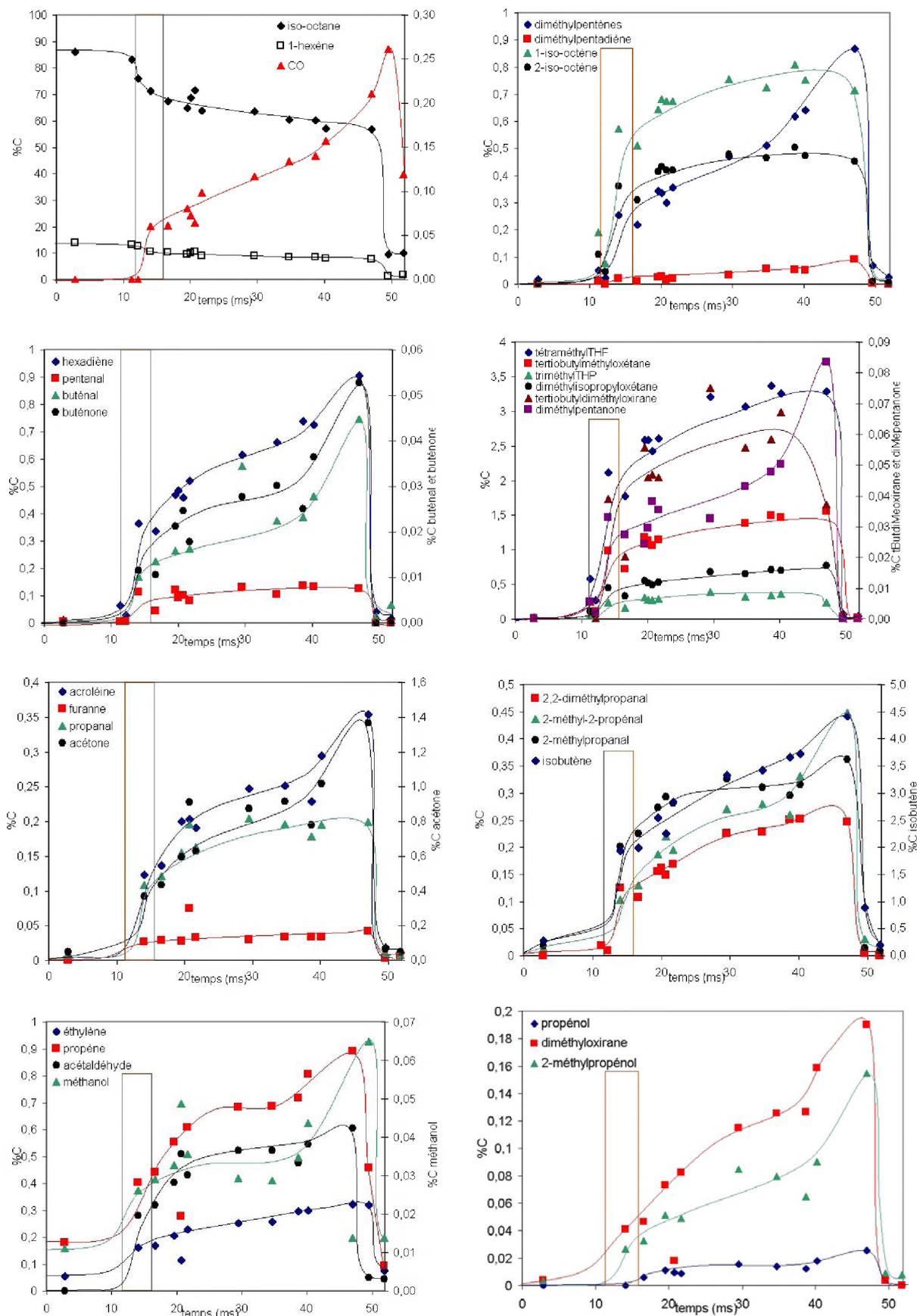


Figure 5.19 : Profils de concentration des produits intermédiaires du mélange iso-octane/1-hexène 82/18 pendant le délai d'auto-inflammation. $T_c = 702 \pm 3$ K, $P_{PMH} = 11,0 \pm 0,1$ bar.

Les deux hydrocarbures réagissent pendant la flamme froide, à hauteur de 25% d'iso-octane et 30% d'1-hexène. Les éthers cycliques et alcènes en C₈ de l'iso-octane se forment pendant la flamme froide et restent à une concentration stable le long du deuxième stade du délai. Il en est de même du pentanal issu du 1-hexène, quoiqu'il soit formé par la réaction de Waddington. L'hypothèse d'une réactivité plus faible des oléfines que des paraffines émise par Leppard [8] n'est pas confirmée ici. Les petits alcènes et oxygénés présentent un profil proche de celui observé dans le cas de l'iso-octane seul. On peut remarquer que les profils des produits du 1-hexène ont des profils de concentration assez similaires à ceux qu'ils présentent lorsque le 1-hexène est seul. Cependant on peut aussi noter que l'hexadiène est formé en plus grandes quantités dans le cas du mélange iso-octane/1-hexène 82/18 que dans le cas du 1-hexène seul. Il est possible que les voies d'oxydation du 1-hexène par addition de O₂ à un radical alcényle aient moins d'influence sur la phénoménologie de l'auto-inflammation, car l'addition de O₂ est plus facile sur un radical alkyle issu de l'iso-octane que sur un radical allylique stabilisé par résonance. La chimie de basses températures du 1-hexène se développe alors lentement.

III. ETUDE DU MELANGE TOLUENE/1-HEXENE 70/30

a) Auto-inflammation du mélange toluène/1-hexène 70/30

L'oxydation de basses températures d'un mélange toluène/1-hexène 70/30 a été étudiée pour des températures T_c = 641 à 870 K et des pressions P_{PMH} = 10,1 à 17,5 bar, à trois charges initiales P_o = 66,7, 80,0 et 93,3 kPa. Les limites d'inflammation observées sont présentées au tableau 5.5.

P _{PMH} (bar)	10,1	11,8	13,7
T _c (K)	681	661	660

Tableau 5.5 : Limites d'auto-inflammation du mélange toluène/1-hexène 70/30 à trois pressions au point mort haut P_{PMH}.

Le mélange toluène/1-hexène 70/30 présente une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide de $T_c = 680$ à 740 K. Des exemples de profils de pression pendant le délai d'auto-inflammation sont présentés à la figure 5.20. Ils manifestent le saut de pression caractéristique de la flamme froide. On peut toutefois remarquer que le saut de pression est faible, et l'auto-inflammation assez tardive. Les profils de pression ne présentent pas de croisement.

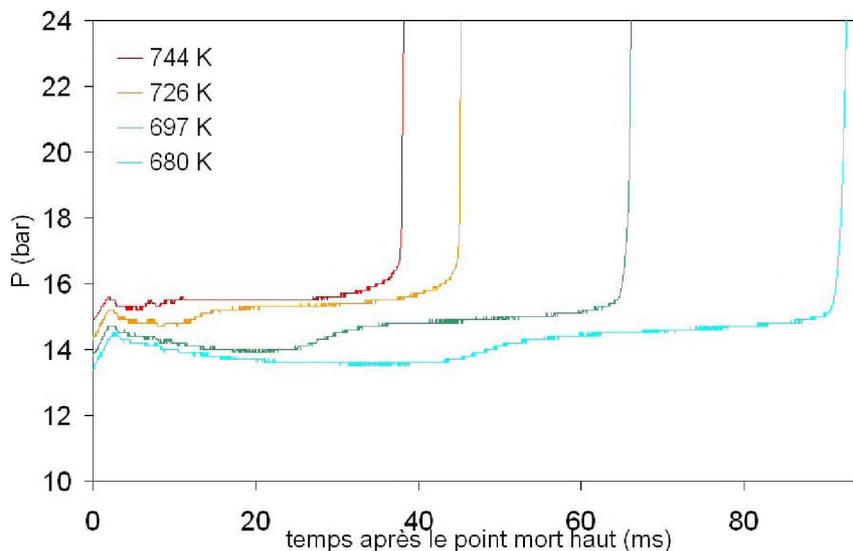


Figure 5.20 : Profils de pression pendant le délai d'auto-inflammation du mélange toluène/1-hexène 70/30 à quatre températures de cœur différentes. $P_o = 93,3$ kPa.

En effet, le mélange toluène/1-hexène ne manifeste pas de coefficient négatif de température, comme le montre la courbe d'évolution des délais d'auto-inflammation avec la température présentée à la figure 5.21. On observe toutefois un infléchissement de la courbe de délais d'auto-inflammation finale aux alentours de $T_c = 800$ K. Cet infléchissement est toutefois peu marqué et n'est visible clairement que pour la charge initiale la plus faible.

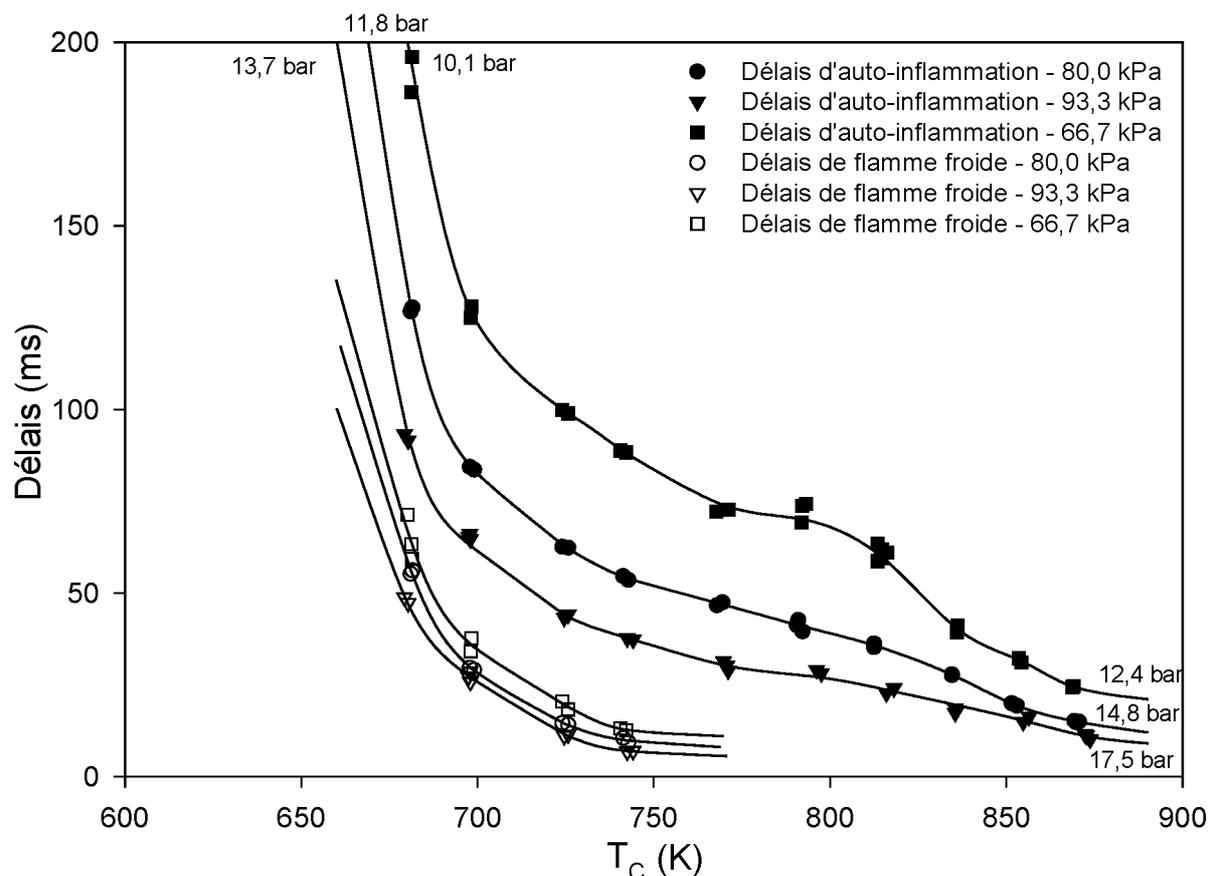


Figure 5.21 : Evolution des délais d'auto-inflammation en deux stades du mélange toluène/I-hexène 70/30 à trois charges initiales P_0 différentes.

b) Comparaison de la réactivité du mélange avec celles des hydrocarbures isolés

L'évolution des délais d'auto-inflammation du mélange avec la température est comparée en représentation d'Arrhenius avec celle du I-hexène à la figure 5.22. La limite d'auto-inflammation du toluène obtenue vers $T_c = 916$ K y est aussi rapportée. On remarque que le mélange présente un comportement intermédiaire entre les deux hydrocarbures initiaux. Les courbes de délais de flamme froide sont parallèles, ainsi que les courbes de délais d'auto-inflammation dans les basses températures. Les délais de flamme froide du mélange sont toutefois plus longs. On peut en déduire que la chimie du premier stade de l'auto-inflammation est dominée par l'oxydation du I-hexène et que le toluène n'y joue qu'un rôle de diluant ou de réducteur du pool de petits radicaux actifs. Des interactions plus spécifiques éventuelles apparaissent dans le second stade de l'auto-inflammation lorsque la température dépasse 750 K.

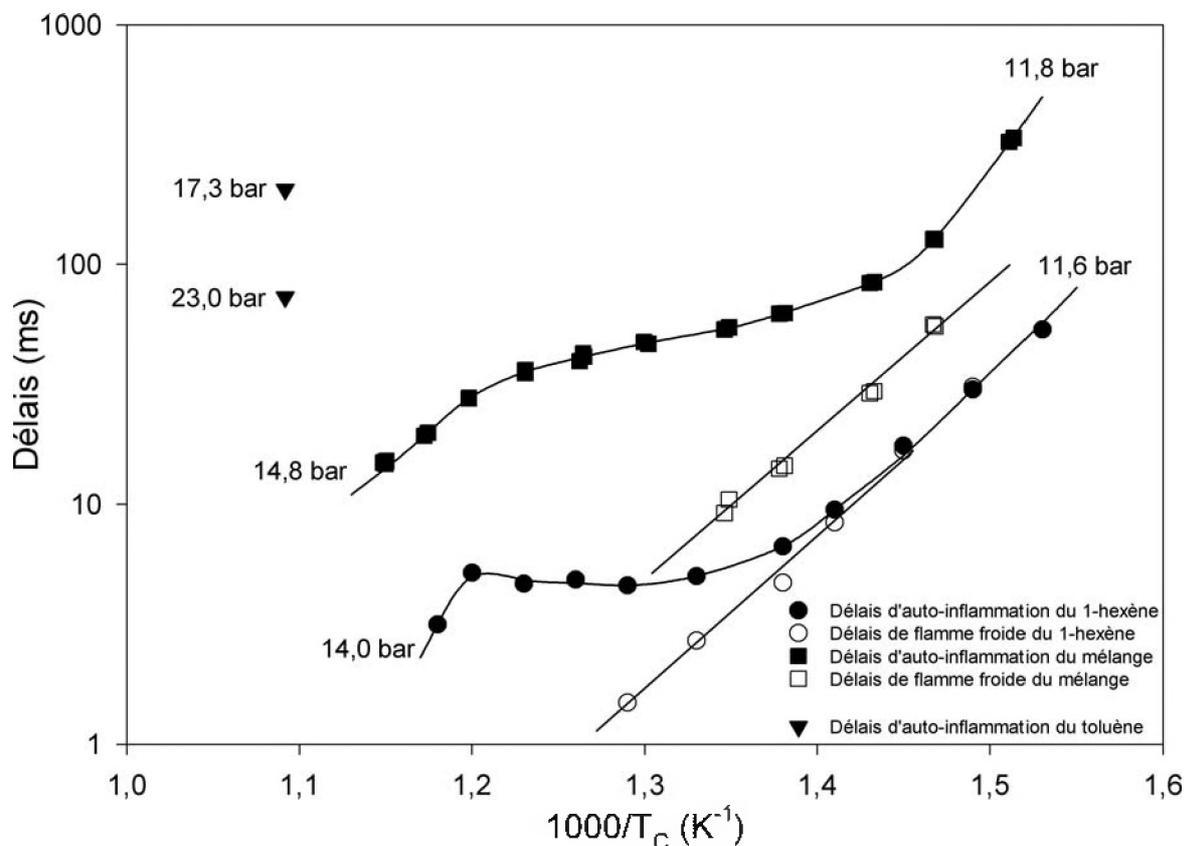


Figure 5.22 : Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation avec la température du mélange toluène/1-hexène 70/30 avec celle du 1-hexène. Les délais du 1-hexène sont extrapolés à partir de mesures effectuées à plus basses pressions.

e) Analyse des produits d'oxydation du mélange toluène/1-hexène 70/30

En vue de caractériser la chimie d'oxydation de ce mélange, des analyses ont été effectuées à une température $T_c = 709 \pm 3$ K et une pression $P_{PMH} = 14,3 \pm 0,1$ bar. Les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse qualitative des prélèvements réalisés sont présentés à la figure 5.23. 66 espèces chimiques ont été détectées, dont 57 ont été identifiées. L'identification des pics est présentée au tableau 5.6.

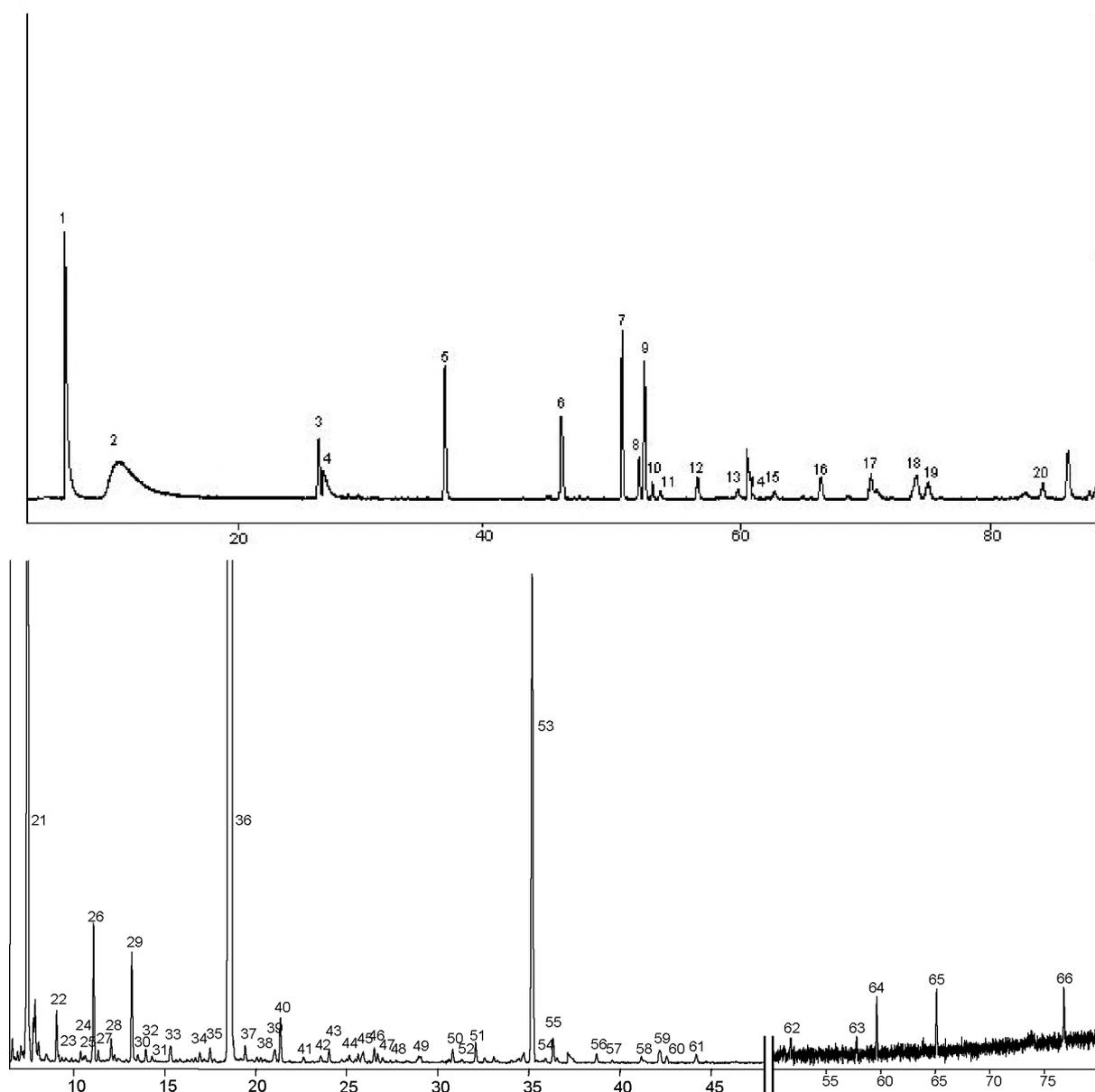


Figure 5.23 : Chromatogrammes obtenus en GC/MS lors de l'analyse des produits intermédiaires du mélange toluène/1-hexène 70/30. $T_C = 709\text{ K}$, $P_{PMH} = 14,3\text{ bar}$.

Parmi les produits d'oxydation du mélange toluène/1-hexène 70/30, on trouve en tout cinq composés classés comme toxiques par l'EPA : l'acétaldéhyde, l'acroléine, le benzène, le 1,3-butadiène, et le formaldéhyde. On peut noter la formation d'un grand nombre de produits aromatiques, signe de la réactivité du toluène. De tous les mélanges binaires à base de toluène étudiés, le mélange toluène/1-hexène est celui où le toluène forme la plus grande gamme de produits d'oxydation.

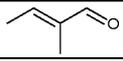
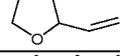
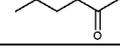
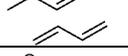
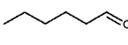
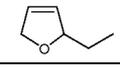
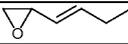
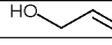
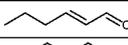
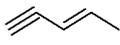
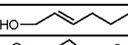
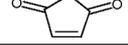
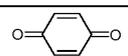
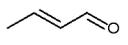
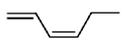
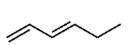
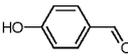
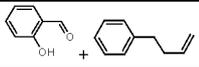
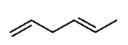
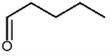
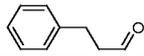
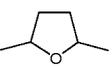
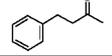
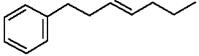
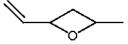
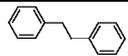
1	Eau	H_2O	34	2-Méthyl-2-buténal	
2	Formaldéhyde		35	3- ou 4-Penténal	
3	Propylène		36	Toluène	
4	Méthanol	CH_3OH	37	2-Vinyltétrahydrofuranne	
5	Acétaldéhyde		38	2-Hexanone	
6	1-Butène + 1,3-butadiène		39	Hexanal	
7	Acroléine		40	Butyloxirane	
8	Furanne		41	2-Ethyl-2,5-dihydrofuranne	
9	Propanal		42	Non identifié	
10	Acétone		43	Cyclopenténone	
11	Non identifié		44	1-Butényloxirane	
12	Propénol		45	2-Hexénal	
13	3-Pentén-1-yne		46	Ethylbenzène	
14	Pentène		47	2-Hexén-1-ol	
15	Cyclopentène		48	4-Cyclopentène-1,3-dione	
16	Non identifié		49	Styrène + contaminant	
17	Butén-2-one		50	Isomères cis et trans non identifiés	
18	Mélange non identifié		51		
19	2-Butanone		52	Benzoquinone	
20	2-Buténal		53	Benzaldéhyde	
21	1-Hexène (+ impuretés)		54	2H-Pyranone	
22	1,3 Hexadiène cis		55	Phénol	
23	1,3 Hexadiène trans		56	4-Hydroxybenzaldéhyde	
24	C_4H_6O		57	2-Méthylbenzoquinone	
25	Cyclopentène		58	Alcool benzylique	
26	Benzène		59	2-Hydroxybenzaldéhyde + Buténylbenzène	
27	1,4-Hexadiène trans		60	Orthocrésol	
28	C_3H_8O		61	Métacrésol	
29	Pentanal		62	3-Phénylpropanal	
30	2,5-Diméthyltétrahydrofuranne		63	4-Phényl-2-butanone	
31	cis et trans		64	Hepténylbenzène cis et trans	
32	2-Méthyl-4-vinyloxétane		65		
33	C_5H_8O		66	Dibenzyle	

Tableau 5.6 : Liste des intermédiaires détectés lors de l'oxydation du mélange toluène/1-hexène 70/30.

Parmi ces produits aromatiques, certains proviennent de l'oxydation du toluène, comme par exemple, le benzaldéhyde, le phénol, la 2-méthylbenzoquinone, l'alcool benzylique, les crésols ou les hydroxybenzaldéhydes. Ils sont observés pour la première fois à basse température. Des hydrocarbures aromatiques plus lourds que le toluène sont formés par la recombinaison du radical benzyle avec un radical hydrocarboné. Ce sont l'éthylbenzène, le styrène, le buténylbenzène, le 3-phénylpropanal, la 4-phénylbutanone, le (3-heptényl)benzène, et enfin le dibenzyle. Les radicaux qui viennent se fixer au radical benzyle sont soit des radicaux stabilisés par résonance, soit le radical méthyle intrinsèquement stable.

d) Profils de concentration des produits d'oxydation du mélange toluène/1-hexène 70/30

Des analyses quantitatives ont été effectuées à l'aide des prélèvements obtenus par détente à des temps différents lors de quinze expériences de compression. Les profils de concentration des produits intermédiaires du mélange toluène/1-hexène ont été mesurés le long du délai d'auto-inflammation, pour une température de cœur de $T_c = 709 \pm 2$ K et une pression au point mort haut de $P_{PMH} = 14,3 \pm 0,1$ bar. Ces profils sont présentés à la figure 5.24, où ils sont regroupés par origine : hydrocarbures de départ et CO (1), produits du 1-hexène (2 et 3), produits du toluène et produits de recombinaison radicalaire (4 et 5), produits légers (6) et insaturés de C_3 à C_5 (7). L'ensemble des produits dosés représente 100 ± 2 % du carbone introduit jusque la flamme froide. Après celle-ci, la somme du carbone dosé représente 83 ± 4 % du carbone introduit. Le reste est constitué des espèces non identifiées, du formaldéhyde et du dioxyde de carbone non dosés.

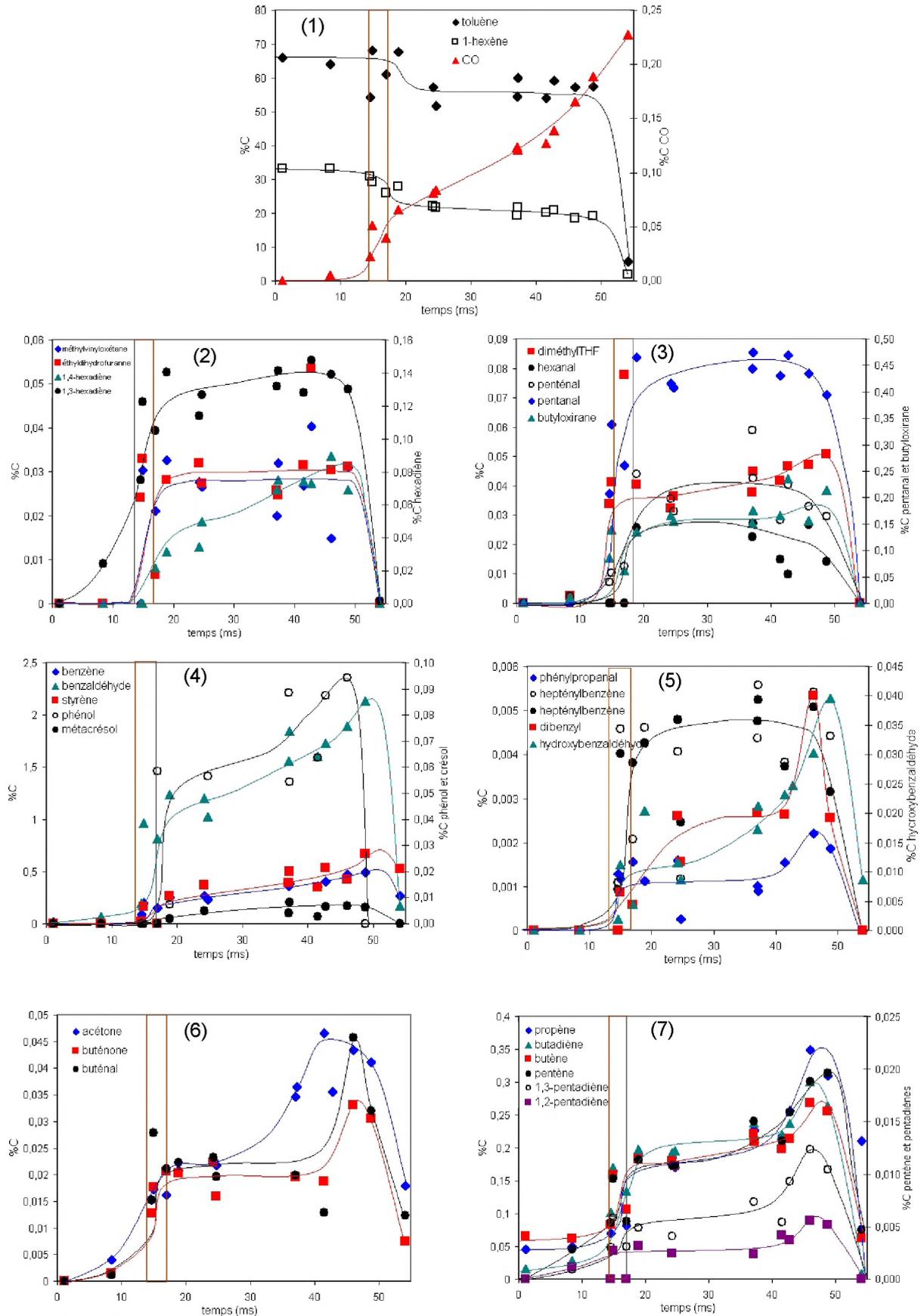


Figure 5.24 : Profils de concentration des produits intermédiaires du mélange toluène/1-hexène 70/30 pendant le délai d'auto-inflammation. $T_c = 709 \pm 2$ K, $P_{PMH} = 14,3 \pm 0,1$ bar.

Les deux hydrocarbures sont consommés pendant la flamme froide : 15 % du toluène et 30 % du 1-hexène (1). On a constaté que des traces d'éthylène et de propène apparaissent avant la fin de la compression ($< 0,05$ %C). Le benzaldéhyde et le 1,3-hexadiène sont formés rapidement, avant la flamme froide. C'est aussi le cas de quelques petits oxygénés et insaturés. Ces produits pourraient s'être formés pendant les dernières millisecondes de la compression, lorsque la pression et la température augmentent très rapidement (comme on peut le voir à la figure 3.4). Les produits en C_6 de l'oxydation du 1-hexène ainsi que le pentanal se forment pendant la flamme froide, et présentent un plateau pendant le deuxième stade du délai, pour disparaître pendant l'inflammation finale (2,3). L'hexanal commence même à disparaître avant la fin du deuxième stade. Dans le cas du 1-hexène seul, les concentrations de nombre de ces produits augmentent conséquemment pendant le deuxième stade de l'inflammation et présentent un pic important lors de l'auto-inflammation finale. Ce n'est pas le cas pour le mélange, où les produits en C_6 du 1-hexène n'augmentent pas à l'auto-inflammation. En revanche les produits issus du toluène augmentent progressivement entre les deux stades de l'inflammation, à l'exception de l'hepténylbenzène qui se comporte comme un dérivé du 1-hexène.

Conclusions

La possibilité d'interactions entre oxydations d'hydrocarbures présents dans les carburants a été examinée à partir de l'étude de l'auto-inflammation et de la réactivité de quatre mélanges binaires : un mélange iso-octane/toluène 65/35, un mélange n-heptane/toluène 50/50, un mélange iso-octane/1-hexène 82/18, ainsi qu'un mélange toluène/1-hexène 70/30. Les délais d'auto-inflammation ont été mesurés, et des analyses effectuées sur des prélèvements obtenus pendant le délai. Ces mesures ont permis de montrer :

Que dans le cas des mélanges alcane/toluène, le toluène est co-oxydé par l'alcane et ralentit l'auto-inflammation. Il est consommé en partie pendant la flamme froide pour former du benzène et du benzaldéhyde, puis disparaît dans l'inflammation finale. Le radical benzyle stabilisé agit vraisemblablement en piégeant une partie du pool de petits radicaux formé par l'alcane. La réactivité du mélange iso-octane/toluène est fortement inhibée jusque 850 K, tandis que l'effet du toluène sur l'auto-inflammation du n-heptane est plus sensible dans la zone de coefficient négatif de température, de 710 à 840 K. La recombinaison du radical benzyle avec des radicaux peu réactifs comme CH_3 ou l'isobutényle donne lieu à la formation de produits au nombre de carbones élevé.

Que dans le cas du mélange iso-octane/1-hexène, le 1-hexène accélère l'auto-inflammation de l'iso-octane. Les deux composés réagissent pendant la flamme froide, et forment les produits de leur oxydation isolée. La distribution de ces produits change néanmoins, et il apparaît que le 1-hexène réagit essentiellement en formant des aldéhydes et le 1,3-hexadiène.

Et enfin que dans le cas du mélange toluène/1-hexène, de fortes interactions prennent naissance dans la flamme froide. L'occurrence de celle-ci est ralentie par la présence de toluène, mais son développement reste dirigé par la réactivité du 1-hexène. Le toluène est co-oxydé pendant la flamme froide, pour donner de nombreux produits oxygénés. Il développe ainsi une chimie d'oxydation de basse température qui n'existe pas lorsqu'il est seul. Cette chimie mène ensuite à l'auto-inflammation. Les concentrations des produits du 1-hexène sont stables pendant le second stade de l'auto-inflammation, tandis que celles des produits du toluène augmentent. De nombreux produits aromatiques sont formés par la recombinaison de radicaux stabilisés, allant jusqu'au dibenzyle et l'hepténylbenzène.

Cette étude de mélanges binaires a montré l'existence d'interactions entre oxydations lorsque deux hydrocarbures sont en mélange, en particulier lorsqu'un de ces hydrocarbures est le toluène. L'auto-inflammation devient soit un processus où les deux réactivités agissent de

concert, par une compétition des voies de ramification, soit un processus où un des hydrocarbures ralentit la réactivité de l'autre en inactivant les radicaux actifs formés par son oxydation. Des recombinaisons entre radicaux hydrocarbonés ont été observées, mais l'influence de ces réactions sur la réactivité globale du mélange est encore inconnue. Des études de modélisation pourraient éclaircir leurs effets sur le pool de radicaux et la formation des agents de ramification.

Références bibliographiques

[1] Bradley, D., Morley, G.

Autoignition in spark-ignition engines, publié dans *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 35 : *Low-temperature combustion and autoignition*, R. G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, 1997, Chap.VII, 661-760.

[2] Minetti, R., Carlier, M., Ribaucour, R., Therssen, E., Sochet, L. R.

Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression, Proc. Comb. Instit., 26, 1996, 747-753.

[3] Roubaud-Bernard, A.

Etude de l'oxydation et la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles, Thèse, Université de Sciences et Technologies de Lille, 1999.

[4] Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J., Westbrook, C. K.

A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation, Combust. Flame, 129, 2002, 253-280.

[5] Clothier, P. Q. E., Delin Shen, Pritchard, H. O.

Stimulation of diesel-fuel ignition by benzyl radicals, brief communication, Combust. Flame, 101, 1995, 383-386.

[6] Davis, W. M., Heck, S. M., Pritchard, H. O.

Theoretical study of benzyl radical reactivity in combustion systems, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 1998, 2725-2728.

[7] Lilley, L., Morley, G.

Reinterpretation of toluene oxidation in some shock tube experiments : the significance of the reaction of benzyl radicals with O₂, Work In Progress Poster, International Symposium on Combustion, 28, 2000.

[8] Leppard, W. R.

The chemical origin of fuel octane sensitivity, SAE Paper 902137.

CHAPITRE VI OXYDATION ET AUTO-INFLAMMATION D'UN CARBURANT-MODELE

<i>Introduction</i>	152
I. Auto-inflammation du carburant-modèle	154
a) Phénoménologie de l'auto-inflammation	154
b) Délais d'auto-inflammation	155
c) Comparaison des délais d'auto-inflammation du carburant-modèle avec ceux des hydrocarbures initiaux	156
II. Produits intermédiaires et voies d'oxydation du carburant-modèle	157
III. Distribution des produits d'oxydation du carburant-modèle	160
<i>Conclusions</i>	162
<i>Références bibliographiques</i>	163

Introduction

Les études d'auto-inflammation et d'oxydation de basse température et haute pression ont pour objectif principal de prédire le comportement en conditions moteur des hydrocarbures présents dans les carburants. Elles permettent de mieux comprendre la relation qui existe entre la chimie d'oxydation de basse température de ces hydrocarbures et des notions plus pratiques comme leur propension à provoquer le cliquetis ou former des polluants imbrûlés dans les zones froides du cylindre. La prédiction efficace de l'auto-inflammation de ces composés est aussi un facteur important dans le cadre du développement des techniques moteurs HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition). Il a été montré au chapitre précédent, ainsi que dans d'autres travaux [I] que le comportement d'un mélange binaire peut être sensiblement différent de ceux des hydrocarbures isolés, en particulier lorsque ces hydrocarbures appartiennent à des classes différentes. Il est probable que la situation sera bien plus compliquée dans le cas d'un milieu complexe issu d'une ressource naturelle comme un carburant, constitué de plusieurs centaines de composés différents. Etudier de façon détaillée la chimie d'oxydation d'un mélange aussi riche et varié qu'un carburant n'est pas possible à l'aide des moyens d'analyse à notre disposition.

Des efforts ont été consacrés au développement de carburants de référence européens ("CEC Reference Fuels") par des spécifications de la formulation répondant aux besoins de l'industrie pétrolière et automobile. Toutefois, les variations de la composition d'un lot à l'autre de ces carburants de référence peuvent être à l'origine de fluctuations qui affectent les résultats d'essais moteurs. Les carburants de référence même préparés par des spécifications étroites de blending n'ont pas les mêmes constituants hydrocarbonés. Ces écarts de composition chimique peuvent être très défavorables à la cohérence des essais moteurs lorsque la cinétique chimique y joue un rôle déterminant, comme dans l'apparition de cliquetis et la formation de polluants imbrûlés ou encore dans les conditions de fonctionnement des moteurs à allumage par compression homogène. C'est pourquoi une spécification plus précise de la composition des carburants de référence a été nécessaire pour minimiser les variations de la chimie de combustion et améliorer ainsi la rationalisation et la reproductibilité des essais. Ces spécifications sont connues sous le sigle PIONA (Paraffines Isoparaffines Oléfines Naphtènes Aromatiques) et basées sur des analyses chromatographiques. Elles sont utilisées plus fréquemment que par le passé pour caractériser les carburants de référence. Cependant, les préoccupations environnementales constantes, particulièrement aux Etats-Unis, sont encore focalisées sur l'influence de la composition des carburants et sur les technologies de contrôle des émissions.

Elles constituent, avec le contrôle de la combustion dans les moteurs à allumage par compression homogène, un défi pour les spécifications du carburant de référence qui doivent être encore plus précises.

Il est possible d'obtenir de précieuses informations à partir d'études de laboratoire si le carburant de référence est remplacé par un carburant-modèle (*surrogate fuel*) composé d'un nombre limité d'hydrocarbures représentant chacun une classe de molécules présente dans les carburants. Nous avons ainsi choisi d'étudier l'auto-inflammation et l'oxydation d'un carburant-modèle constitué d'un mélange ternaire de 47% d'iso-octane, 35% de toluène, et 18% de 1-hexène en proportions molaires. La phénoménologie de l'auto-inflammation a été reconnue, et les délais d'auto-inflammation ont été mesurés. Enfin, des analyses qualitatives et quantitatives avant l'auto-inflammation ont été effectuées afin d'identifier les produits intermédiaires d'oxydation du carburant-modèle et d'évaluer leur distribution.

I. AUTO-INFLAMMATION DU CARBURANT-MODELE

L'auto-inflammation par compression rapide du carburant-modèle a été étudiée pour des températures de cœur comprises de $T_c = 635$ à 865 K, une richesse $\phi = 1$ et des pressions au point mort haut de $P_{PMH} = 11,4$ à $19,7$ bar, correspondant à trois charges initiales $P_o = 80,0$, $93,3$, et $106,7$ kPa. Pour la charge initiale $P_o = 106,7$ kPa, les hautes pressions imposent de ne plus utiliser le hublot en quartz. Les temps de flamme froide pour cette charge ont donc été déterminés à l'aide du saut de pression associé. Les limites d'auto-inflammation du mélange sont présentées dans le tableau 6.I.

P_{PMH} (bar)	11,4	13,3	15,2
T_c (K)	653	640	640

Tableau 6.I : Limites d'auto-inflammation du carburant-modèle à trois pressions au point mort haut P_{PMH} .

a) Phénoménologie de l'auto-inflammation

Le carburant-modèle présente une auto-inflammation en deux stades avec flamme froide de 650 à 730 K, ce qui est illustré par la figure 6.I. Plus la température est élevée, plus la flamme froide est faible et a lieu tôt dans le délai d'auto-inflammation.

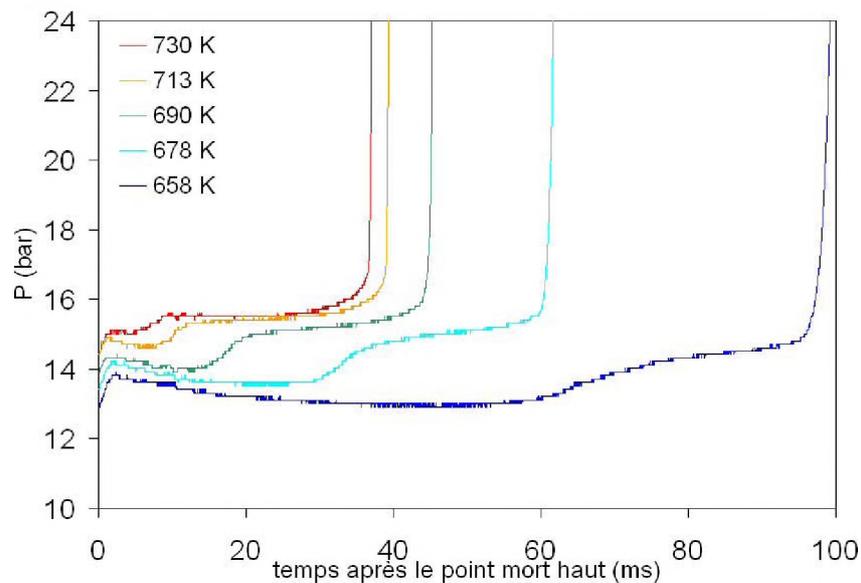


Figure 6.I : Profils de pressions obtenus pendant le délai d'auto-inflammation pour plusieurs températures de cœur T_c . $P_o = 93,3$ kPa

b) Délais d'auto-inflammation

L'évolution des délais d'auto-inflammation avec la pression au point mort haut est présentée pour deux températures de cœur à la figure 6.2. A $T_c = 690$ K, la durée du deuxième stade de l'auto-inflammation dépend beaucoup de la pression, ce qui n'est pas le cas des délais de flamme froide. Les délais d'auto-inflammation à 860 K diminuent considérablement avec la pression.

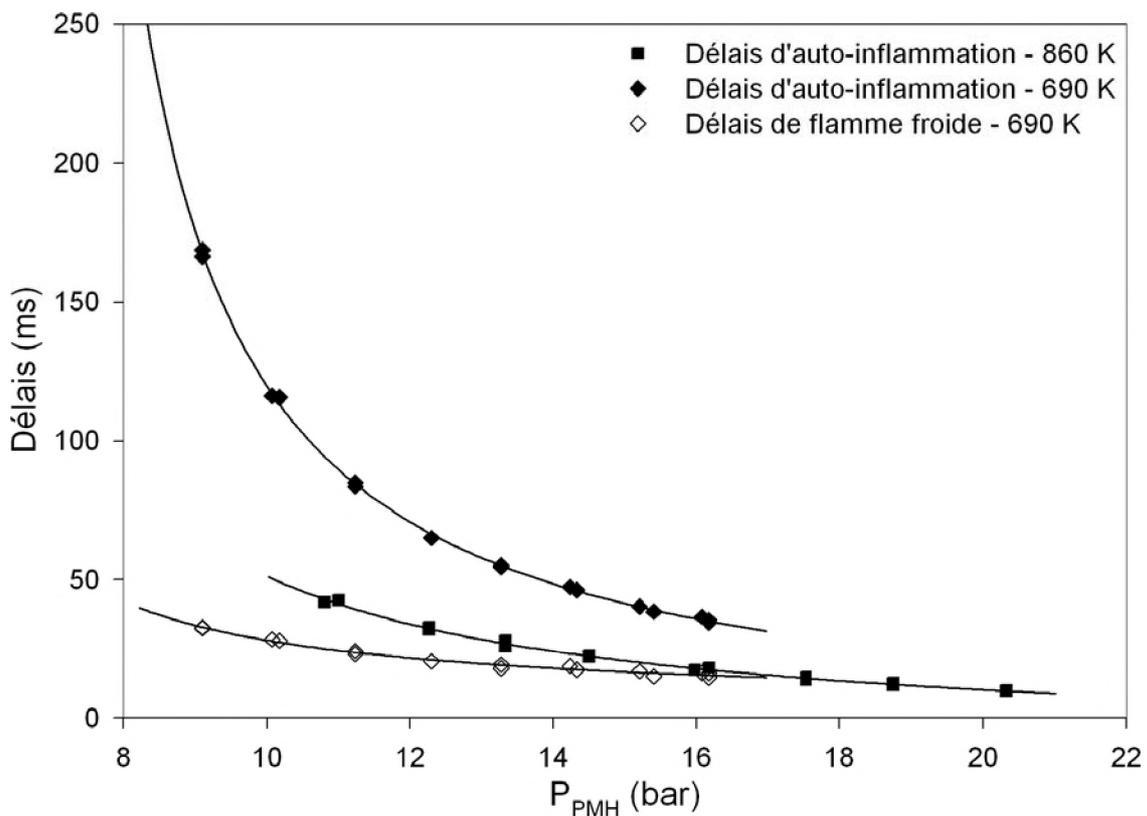


Figure 6.2 : Evolution des délais d'auto-inflammation du carburant-modèle en fonction de la pression.

L'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide aux trois charges étudiées est présentée à la figure 6.3. L'évolution des délais d'auto-inflammation du carburant-modèle présente un très léger coefficient négatif de température entre 730 et 760 K, surtout visible à la charge initiale la plus faible. Ceci montre que le délai d'auto-inflammation, après avoir chuté de 250 ms pour une augmentation de la température de cœur d'environ 25 K, ne décroît presque plus au-delà de 700 K, alors que la température augmente d'environ 100 K.

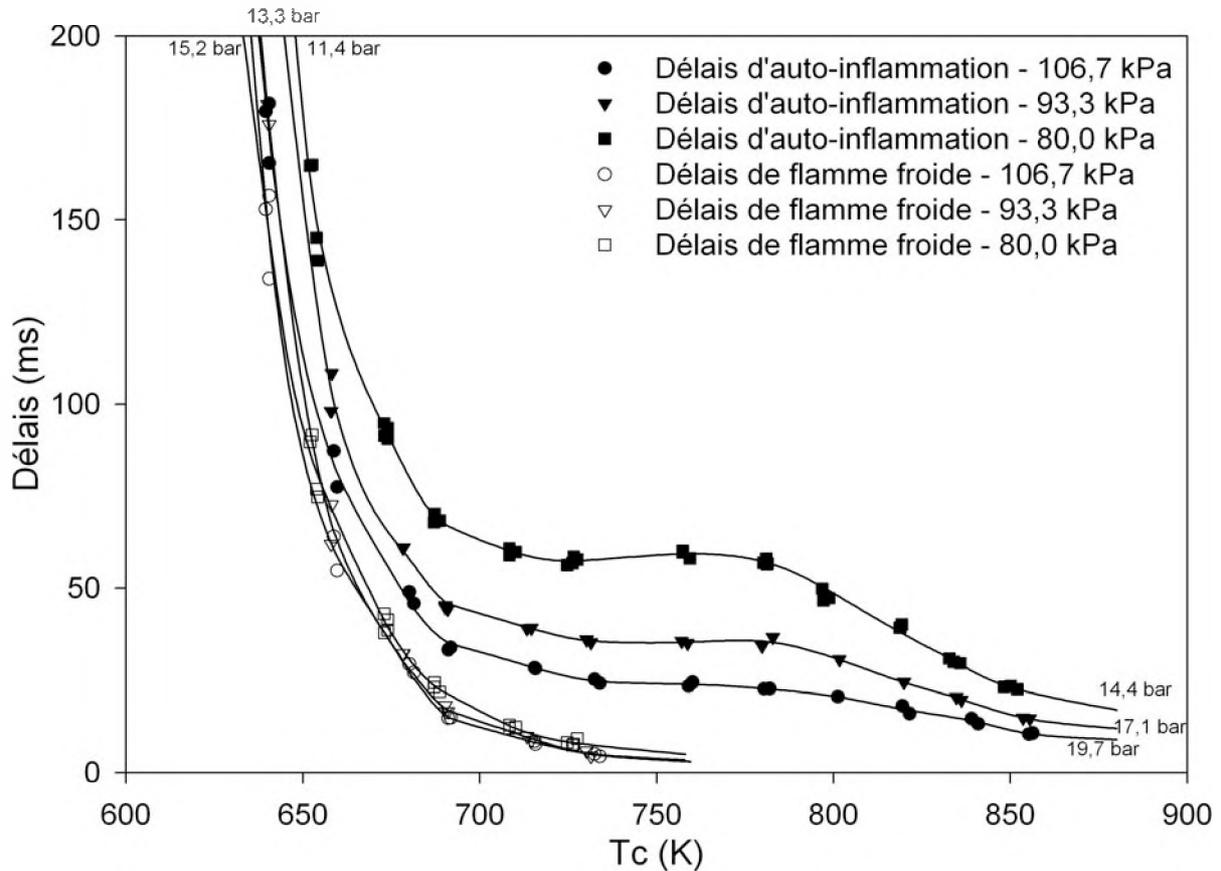


Figure 6.3 : Evolution des délais d'auto-inflammation du mélange ternaire avec la température de cœur pour trois charges initiales P_0 : 80,0, 93,3, et 106,7 kPa.

c) Comparaison des délais d'auto-inflammation du carburant-modèle avec ceux des hydrocarbures initiaux

L'évolution des délais d'auto-inflammation et de flamme froide du carburant-modèle est comparée à celle des hydrocarbures initiaux à la figure 6.4. Le carburant-modèle présente un coefficient négatif de température moins marqué que l'iso-octane ou le 1-hexène. Pour les températures inférieures à 775 K, les délais d'auto-inflammation du mélange sont supérieurs à ceux du 1-hexène et de l'iso-octane, alors qu'au dessus de 775 K ils sont inférieurs à ceux de l'iso-octane et supérieurs à ceux du 1-hexène, le toluène seul ne s'enflammant qu'après un délai plus long à des pressions plus élevées. Les délais de flamme froide du mélange sont presque identiques à ceux du 1-hexène, si ce n'est que le domaine de flamme froide du mélange est moins étendu. Les coefficients de température des délais de flamme froide du carburant-modèle et du 1-hexène sont identiques et plus élevés que ceux de l'iso-octane.

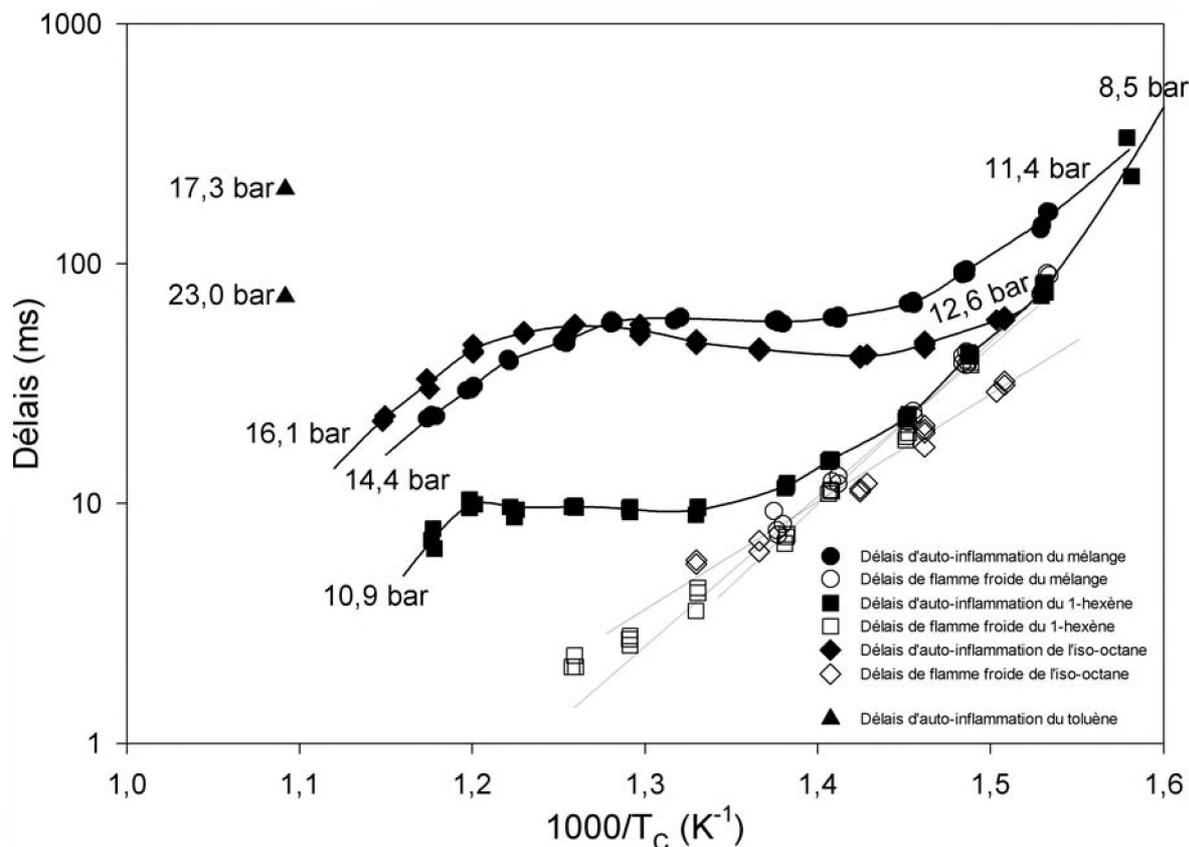


Figure 6.4 : Comparaison de l'évolution des délais d'auto-inflammation du carburant modèle avec la température de cœur T_c avec celle des hydrocarbures initiaux étudiés isolés.

II. PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET VOIES D'OXYDATION DU CARBURANT-MODELE

Les analyses effectuées sur des prélèvements d'échantillon obtenus pendant le plateau qui suit la flamme froide pour $T_c = 709 \pm 3$ K et $P_{PMH} = 14,1 \pm 0,1$ bar ont permis de détecter 54 produits, dont 48 ont été identifiés. Les chromatogrammes sont présentés à la figure 6.5 et l'identification des pics au tableau 6.2.

Parmi les produits d'oxydation du carburant-modèle, on trouve l'acétaldéhyde, l'acroléine, le formaldéhyde, et le benzène, quatre toxiques ciblés par l'E.P.A. On trouve de même des produits d'oxydation de chacun des hydrocarbures initiaux : alcènes et éthers cycliques en C₈ pour l'iso-octane, butyloxirane, 1,3-hexadiène et pentanal pour le 1-hexène, et benzène, benzaldéhyde, phénol, crésols et hydroxybenzaldéhydes pour le toluène. Tous les produits détectés dans le cadre de l'étude du carburant-modèle l'ont été aussi dans l'étude des mélanges binaires. Comme dans le cas du mélange toluène/1-hexène 70/30, le toluène est co-oxydé et forme des produits variés. D'autres produits observés ici à l'état de traces avaient déjà été

détectés lors de l'étude du mélange toluène/I-hexène. Peu de produits du I-hexène sont présents, cependant trois des quatre voies d'oxydation sont représentées : la seule voie qui n'est pas décelée est la voie de formation d'éthers cycliques insaturés (voie (iv) de la figure 4.13). Il s'agit sans doute d'un effet de compétition avec l'iso-octane. Les produits d'oxydation de l'iso-octane sont très bien représentés, ce qui s'explique par la proportion initiale importante d'iso-octane dans le carburant-modèle. On retrouve aussi dans les produits d'oxydation du carburant-modèle des produits de recombinaison radicalaire déjà observés : Ethylbenzène, styrène, buténylbenzène, (3-méthyl-3-butényl)benzène, hepténylbenzène, ainsi que le dibenzyle. Nombre de ces produits n'avaient été observés précédemment que pour le mélange toluène/I-hexène.

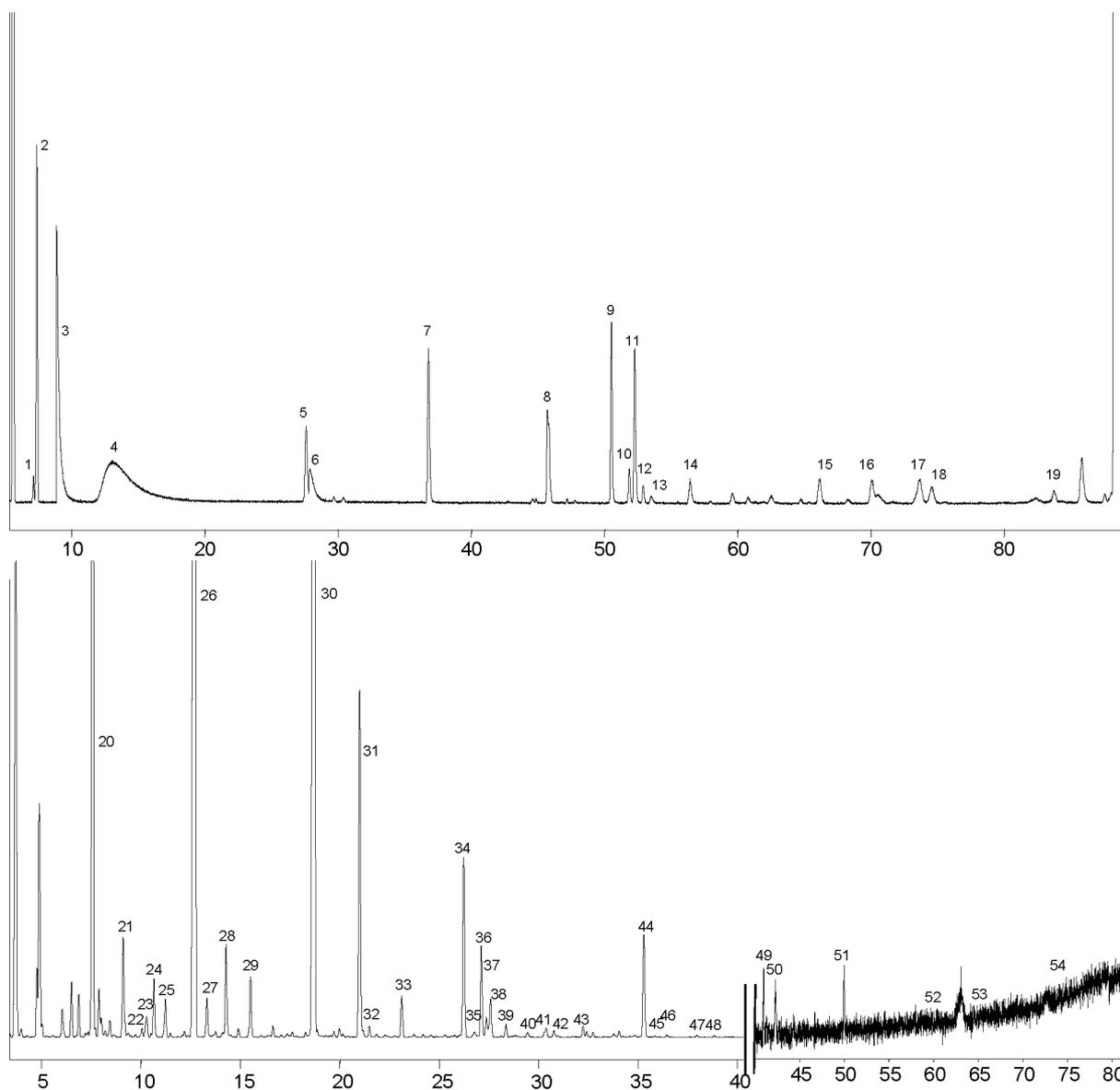


Figure 6.5 : Chromatogrammes obtenus en GC/MS lors de l'analyse qualitative des produits d'oxydation du carburant-modèle. $T_C = 709$ K, $P_{PMH} = 14,1$ bar.

1	Acétylène		28	2,2,4-Triméthyl-1-pentène	
2	Ethylène		29	2,2,4-Triméthyl-2-pentène	
3	Eau	H ₂ O	30	Toluène	
4	Formaldéhyde		31	2,2,4,4-TétraméthylTHF	
5	Propylène		32	Butyloxirane	
6	Méthanol	CH ₃ OH	33	3,3,5-Triméthyltétrahydropyranne	
7	Acétaldéhyde		34	2-Tertiobutyl-3-méthyloxétane	
8	1-Butène + isobutène		35	Ethylbenzène + inconnu	
9	Acroléine		36	3,3-Diméthyl-2-isopropylloxétane	
10	Furanne		37	2-Tertiobutyl-3,3-diméthyloxirane	
11	Propanal		38	Cétone en C ₈ + inconnu	
12	Acétone		39	C ₈ H ₁₄ O	
13	Non identifié		40	Styrène + contaminant	
14	Propénol		41	Non identifié	
15	1,2-Diméthyloxirane		42	Isomères cis et trans non identifiés	
16	Butén-2-one		43		
17	Butanal		44	Benzaldéhyde	
18	2-Butanone		45	2H-Pyranone	
19	2-Buténal		46	Phénol	
20	1-Hexène (+ impuretés)		47	Produit inconnu de l'oxydation de l'iso-octane	
21	1,3 Hexadiène cis		48	4-Hydroxybenzaldéhyde	
22	1,3 Hexadiène trans		49	2-Hydroxybenzaldéhyde + Buténylbenzène	
23	2-Méthylpropén-1-ol		50	Orthocrésol	
24	Diméthylpentène		51	(3-Méthyl-3-butényl)benzène	
25	Benzène		52	Hepténylbenzène cis et trans	
26	Iso-octane		53		
27	Pentanal		54	Dibenzyle	

Tableau 6.2 : Liste des intermédiaires détectés lors de l'oxydation du carburant-modèle.

III. DISTRIBUTION DES PRODUITS D'OXYDATION DU CARBURANT-MODELE

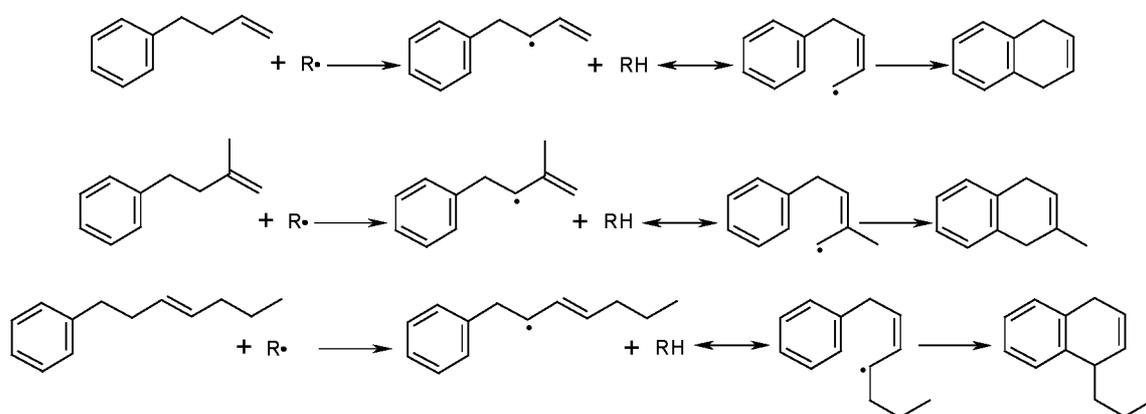
Les résultats des analyses quantitatives effectuées 24,0 ms après le point mort haut sont présentés au tableau 6.3. Les produits sont classés en fonction de l'hydrocarbure dont ils proviennent. L'iso-octane est consommé à 30 %, le toluène à 20 %, et le 1-hexène à 35 %. La somme du carbone dosé représente 82 % du carbone introduit. Le reste est composé des espèces non identifiées, du formaldéhyde et du dioxyde de carbone.

Produit	%C
<i>Produits de l'iso-octane</i>	
2,2,4,4-Tétraméthyltétrahydrofuranne	1,81
2-Tertiobutyl-3-méthylxétane	0,86
2-Isopropyl-3,3-diméthylxétane	0,44
2-Tertiobutyl-3,3-diméthylxirane	0,034
2,4,4-Triméthyl-1-pentène	0,48
2,4,4-Triméthyl-2-pentène	0,30
Isobutène	1,22
2-Méthyl-2-propénol	0,031
2-Méthyl-2-propénal	0,088
2-Méthylpropanal	0,11
1,2-Diméthylxirane	0,035
<i>Produits du 1-hexène</i>	
1,3-Hexadiène	0,40
Pentanal	0,16
Butylxirane	0,047
<i>Produits du toluène</i>	
Benzène	0,17
Benzaldéhyde	0,65
4-Hydroxybenzaldéhyde	0,0082
<i>Produits communs</i>	
Ethylène	0,16
Propylène	0,27
Monoxyde de carbone	0,10
Acétaldéhyde	0,26
Propanal	0,11
Acétone	0,26
Acroléine	0,12
2-Buténal	0,015
Furanne	0,030
<i>Produits de recombinaison radicalaire</i>	
(3-Méthyl-3-butényl)benzène	0,0033
Hepténylbenzène	0,0035

Tableau 6.3 : %C des principaux produits d'oxydation du carburant-modèle obtenus 24,0 ms après le point mort haut. $T_c = 709$ K, $P_{PMH} = 14,1$ bar

Dans l'ensemble, la distribution des produits suit les tendances déjà observées pour l'iso-octane et le 1-hexène purs, ainsi que pour le toluène en co-oxydation. On peut toutefois noter que le 1-hexène est plus consommé que l'iso-octane. En conséquence, ses produits sont formés en quantités relativement importantes alors qu'il n'est présent qu'à hauteur de 18 % dans le

carburant initial. Ceci est notamment sensible dans la formation d'1,3-hexadiène, qui est plus importante que dans le cas du 1-hexène isolé. L'iso-octane forme en contrepartie moins de produits. Les quantités de produits de recombinaison radicalaire dosés sont du même ordre que dans le cas des mélanges binaires. Le dibenzyle est formé en quantités inférieures, et n'a pu être dosé. La formation de produits de recombinaison radicalaire, favorisée par la pression, laisse supposer que des produits de haute masse moléculaire peuvent s'être formés même en milieu homogène et aux basses températures. On peut aussi remarquer que des molécules comme le buténylbenzène, le (3-méthyl-3-butényl)benzène ou l'hepténylbenzène sont susceptibles de réagir ultérieurement pour donner des hydrocarbures polycycliques selon les schémas suivants [2] :



Ces produits n'ont pas été observés expérimentalement, cependant leurs faibles tensions de vapeur laisse présager qu'ils seront difficiles à détecter avec notre dispositif expérimental.

Conclusions

L'étude d'un carburant-modèle composé de 47% d'iso-octane, 35% de toluène, et 18% de 1-hexène (proportions molaires) en machine à compression rapide a permis de montrer une série de faits :

- Le carburant-modèle présente une auto-inflammation avec flamme froide jusque 730 K, accompagnée d'un coefficient négatif de température peu intense entre 730 et 760 K. Ce coefficient négatif de température engendre un délai d'auto-inflammation assez stable entre 710 et 780 K.

- Les délais d'auto-inflammation sont supérieurs à ceux du 1-hexène et de l'iso-octane pour $T_c < 775K$, et inférieurs à ceux de l'iso-octane et supérieurs à ceux du 1-hexène au-delà. Les délais de flamme froide du carburant-modèle et leur coefficient de température sont presque identiques à ceux du 1-hexène.

- L'analyse des produits d'oxydation a montré que les trois constituants du mélange réagissent dans des proportions différentes pendant la flamme froide, pour former une partie des produits caractéristiques de leur oxydation isolée, mais aussi des produits de co-oxydation pour le toluène, et des produits de recombinaison radicalaire. On assiste ainsi à la formation de produits aromatiques de masse moléculaire plus élevée que celle du toluène. Ces produits sont susceptibles d'être des précurseurs d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Cette étude d'un carburant-modèle a permis de mettre en évidence que le comportement d'un carburant-modèle composé d'uniquement trois composés s'écarte des comportements des composés isolés. Une étude de modélisation détaillée sur les mélanges devra tenir compte de plusieurs réactions croisées entre radicaux issus des hydrocarbures initiaux. Le toluène a sans doute un rôle important en co-oxydation en raison de la labilité des trois hydrogènes du groupe méthyle, et de la stabilité relative du radical benzyle.

Références bibliographiques

[1] Bradley, D., Morley, G.

Autoignition in spark-ignition engines, publié dans *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 35 : *Low-temperature combustion and autoignition*, R. G. Compton and G. Hancock, Eds., Elsevier, 1997, Chap.VII, 661-760.

[2] Richter, H., Howard, J. B.

Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 2000, 565-608.

CONCLUSIONS

Un travail expérimental extensif a été accompli afin compléter la base de données de réactivité de basse température et auto-inflammation d'hydrocarbures présents dans les carburants commerciaux. L'influence de la position de la double liaison sur la réactivité des oléfines a été examinée, et les interactions entre composés de classes différentes dans les carburants ont été éclaircies. Enfin, le comportement d'un carburant-modèle après une compression homogène a été étudié. L'ensemble des conditions paramétriques concernant ces études est regroupée dans le tableau suivant :

Mélange	Domaine d'étude de l'auto-inflammation	Analyses qualitatives	Analyses quantitatives
1-Hexène	6,8 bar < P _{PMH} < 10,9 bar 615 K < T _C < 850 K	P _{PMH} = 7,1 bar T _C = 705 K	Profils de concentrations pour P _{PMH} = 6,8 bar, T _C = 697 K
2-Hexène	6,8 bar < P _{PMH} < 10,8 bar 640 K < T _C < 850 K	P _{PMH} = 7,1 bar T _C = 704 K	En un point du second stade pour P _{PMH} = 7,1 bar T _C = 707 K
3-Hexène	8,8 bar < P _{PMH} < 12,0 bar 655 K < T _C < 850 K	P _{PMH} = 9,1 bar T _C = 707 K	En un point du second stade pour P _{PMH} = 9,1 bar T _C = 707 K
Iso-octane/toluène 65/35	12,0 bar < P _{PMH} < 19,5 bar 616 K < T _C < 855 K	P _{PMH} = 16,6 bar T _C = 700 K	Profils de concentrations pour P _{PMH} = 16,6 bar, T _C = 700 K
n-Heptane/toluène 50/50	3,9 bar < P _{PMH} < 8,7 bar 640 K < T _C < 860 K	-	-
Iso-octane/1-hexène 82/18	8,4 bar < P _{PMH} < 14,1 bar 630 K < T _C < 840 K	P _{PMH} = 10,9 bar T _C = 706 K	Profils de concentrations pour P _{PMH} = 11,0 bar, T _C = 702 K
Toluène/1-hexène 70/30	10,1 bar < P _{PMH} < 17,5 bar 641 K < T _C < 870 K	P _{PMH} = 14,3 bar T _C = 709 K	Profils de concentrations pour P _{PMH} = 14,3 bar, T _C = 709 K
Carburant-modèle	11,4 bar < P _{PMH} < 19,7 bar 635 K < T _C < 865 K	P _{PMH} = 14,1 bar T _C = 709 K	En un point du second stade pour P _{PMH} = 14,1 bar T _C = 709 K

L'oxydation de basse température des oléfines est connue pour présenter des chemins différents de celle des alcanes basés sur l'addition de radicaux sur la double liaison. Les chemins de l'oxydation des alcanes, procédant par la peroxydation des radicaux alkyles, se font aussi pour les oléfines à longue chaîne, mais la possibilité de formation de radicaux stabilisés par résonance influe fortement sur la nature des produits d'oxydation formés. Ces radicaux stabilisés par résonance sont aussi susceptibles d'avoir une importance dans le cas des mélanges en ralentissant la réactivité. Les travaux antérieurs montrent que des synergies et des inhibitions ont été observées dans le cas de certains mélanges contenant un alcène ou un aromatique, et la forte probabilité que ceux-ci forment des radicaux stabilisés laissait présager que ceux-ci jouent un rôle dans ces processus.

Le dispositif expérimental utilisé, la machine à compression rapide, a été créée en 1988, et a permis depuis lors d'étudier de nombreux composés présents dans les carburants, dans des conditions de compression homogène, par la mesure des délais d'auto-inflammation et l'exécution des analyses chimiques de prélèvements obtenus au cours du délai. La comparaison des données obtenues sur un unique dispositif expérimental garantit l'autocohérence des résultats. Cependant les limites de la précision de cet appareillage ont été étudiées et jaugées, et dans le cas où des fluctuations sont notables, la multiplication des mesures permet un moyennage des valeurs obtenues pour des cycles moteurs différents.

L'étude de l'influence de la position de la double liaison sur la chimie d'auto-inflammation des oléfines, menée sur les 1-, 2- et 3-hexènes, a mis en évidence que quatre voies principales d'oxydation coexistent : Deux de ces voies font intervenir la double liaison, et les deux autres la chaîne alkyle. Les trois hexènes présentent ainsi une balance différente des réactivités de la double liaison et de la chaîne alkyle. Le 1-hexène a la chaîne alkyle la plus longue, et peut ainsi réagir comme un alcane : il forme ainsi des éthers cycliques insaturés, et en conséquence présente une flamme froide, qui préchauffe le milieu et raccourcit le délai d'auto-inflammation. Le 2-hexène présente lui aussi une flamme froide, grâce à la ramification de basse température déclenchée par sa chaîne alkyle. Cependant son intensité est plus faible, et le dégagement de chaleur inférieur : L'auto-inflammation vient donc plus tard. Dans le cas du 3-hexène, la chimie d'auto-inflammation est dominée par la double liaison : Il n'y a pas de flamme froide, et le délai d'auto-inflammation est long.

Les interactions entre hydrocarbures de classes différentes ont été recherchées, dans le cas de quatre mélanges : deux mélanges alcane/aromatique (iso-octane/toluène 65/35 et n-heptane/toluène 50/50), un mélange alcane/alcène (iso-octane/1-hexène 82/18), et un mélange aromatique/alcène (toluène/1-hexène 70/30). Ces études ont permis d'observer que la nature des interactions entre composés dépend largement des classes d'hydrocarbures auxquelles ces composés appartiennent. Dans le cas des mélanges alcane/aromatique, l'alcane crée un pool de petits radicaux qui oxyde l'aromatique. Le toluène est alors co-oxydé dans des conditions où il ne réagit pas lorsqu'il est isolé. Il donne ainsi des produits tels que le benzaldéhyde et le benzène. Le radical benzyle stabilisé par résonance donne lieu à des recombinaisons radicalaires avec d'autres radicaux stables formés par l'alcane, comme le radical méthyle et le radical isobutényle. Dans le cas du mélange alcane/alcène, le 1-hexène qui est plus réactif que l'iso-octane suit ses voies d'oxydation déterminées plus haut, à l'exception qu'aucun

éther cyclique insaturé n'est formé. L'iso-octane réagit par contre comme s'il était seul. Le délai d'auto-inflammation est pourtant raccourci par la présence du 1-hexène. Enfin, dans le cas du mélange aromatique/alcène, des interactions importantes sont visibles. Le toluène forme une gamme importante de produits de co-oxydation, et semble au moins en partie responsable de l'auto-inflammation alors qu'isolé dans les mêmes conditions il n'aurait pas réagi. De nombreux produits de recombinaison radicalaire entre le radical benzyle et des radicaux stabilisés issus de l'oxydation du 1-hexène ont été détectés.

L'ensemble de ces informations peut servir à interpréter les résultats obtenus pour le carburant modèle (un mélange ternaire iso-octane/toluène/1-hexène 47/35/18). Celui-ci présente une flamme froide, ainsi qu'un léger coefficient négatif de température. Ainsi, son délai d'auto-inflammation est quasiment constant entre 710 et 780 K. Dans les plus hautes températures étudiées, le carburant-modèle est plus réactif que l'un et l'autre du toluène et de l'iso-octane. Les analyses ont révélé que comme dans le cas du mélange toluène/1-hexène, le toluène est co-oxydé et donne des produits oxygénés. On assiste aussi à la formation de produits aromatiques de masse moléculaire plus élevée que le toluène, produits qui sont susceptibles d'être des précurseurs d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Les travaux présentés dans ce manuscrit complètent un travail de collecte de données sur l'oxydation d'hydrocarbures après une compression homogène rapide, en fournissant des données sur trois oléfines, mais aussi en mettant en évidence les interactions qui peuvent se produire dans un milieu aussi complexe qu'un carburant issu d'une ressource fossile. Les données obtenues en étudiant un carburant-modèle ou *surrogate fuel* sont d'importance, tant d'un point de vue cliquetis que dans le cadre du développement du moteur HCCI.

ANNEXE

MISE AU POINT D'UNE BASE DE DONNEES SUR LES PROPRIETES DE COMBUSTION DES CARBURANTS

I. Intérêt de la base de données	I70
II. Structure et conception de la base de données	I70
III. Informations disponibles dans la base de données	I71
a) Les délais d'auto-inflammation	I72
b) Les produits d'oxydation formés, et leurs quantités	I72
c) Les vitesses de propagation de flamme	I73
d) Les données de modélisation	I73
IV. Perspectives de développement	I74

I. INTERET DE LA BASE DE DONNEES

La collecte d'informations sur la combustion des carburants dans différents réacteurs (réacteurs statiques, à écoulement, parfaitement agités, brûleurs, machines à compression rapide, tubes à ondes de choc) a débuté il y a plusieurs décennies maintenant. Des quantités d'information importantes ont été collectées dans des conditions qui couvrent un large domaine paramétrique. Ces jeux de données expérimentales provenant de sources différentes sont utilisés notamment pour la validation des études de modélisation. Malheureusement la diversité des sources et des données collectées rend difficile le travail de collecte et d'homogénéisation nécessaire à cette validation.

Dans ce contexte et dans le cadre de l'Action de Recherche Coordonnée ARC « Formation des polluants automobiles » il a été décidé d'entamer la conception d'une base de données regroupant les résultats obtenus par cette ARC depuis 1998. Celle-ci a été développée à Lille, et remplie avec le concours du LCSR (Orléans) et du DCPR (Nancy). Dans un second temps il est envisageable d'élargir le contenu de cette base de données à l'ensemble des données fiables concernant les composés présents dans les carburants commerciaux.

Cette base de données, en plus d'être un outil pratique à l'intention des modélisateurs, a pour but de servir de source de données de référence dans le cadre de la formulation des carburants et de la conception moteur. Les données regroupées en son sein permettent en effet d'avoir une approche plus précise des caractéristiques de combustion des carburants que ne le sont les indicateurs utilisés dans l'industrie tels que l'indice d'octane, dont les limites en terme de prévision de l'auto-inflammation sont aujourd'hui connues, et dont l'utilité dans la perspective actuelle de développement de la technologie HCCI est limitée.

II. STRUCTURE ET CONCEPTION DE LA BASE DE DONNEES

Cette base de données a été développée dans un format Microsoft Access, en raison de son importante disponibilité. Il s'agit d'un logiciel d'utilisation facile qui permet la construction rapide de bases de données simples. Ce logiciel permet de même de créer des formulaires permettant à un utilisateur de rentrer des données sans difficulté.

La base de données a été remplie conjointement à Lille, Orléans et Nancy à l'aide entre autres des données obtenues entre 1998 et 2001 par l'ARC « Formation des polluants automobiles » lors des thèses de Olivier Lemaire, Gaëlle Pengloan et Barbara Heyberger, ainsi que certaines

données précédentes de ces mêmes laboratoires. La liste des composés présents dans la base de données est celle-ci : benzène, toluène, orthoxylène, métaxylène, paraxylène, éthylbenzène, styrène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1-méthyl-3-éthylbenzène, 1,2,3-triméthylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène, n-propylbenzène, 2-éthyltoluène, n-butylbenzène, cyclopentène, cyclohexane, cyclohexène, cyclohexa-1,3-diène, isopentane, 2,2-diméthylbutane, 3-méthylpentane, 3-méthylhexane, 2,3,4-triméthylpentane, iso-octane, propène, 1-butène, 2-méthylbut-2-ène, 1-pentène, 1-heptène, n-butane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-décane, n-hexadécane, MTBE, et ETBE.

III. INFORMATIONS DISPONIBLES DANS LA BASE DE DONNEES

Pour chacun des composés présents dans la base, il est possible d'obtenir une série de références bibliographiques, ainsi qu'une représentation des résultats obtenus (figure A.1). Les composés sont répertoriés à l'aide d'un code unique composé d'une lettre correspondant à la classe chimique du composé (alcane, alcène, aromatique, oxygéné, etc...), d'un nombre correspondant à son nombre d'atomes de carbone, et enfin d'un numéro unique afin de différencier les isomères.

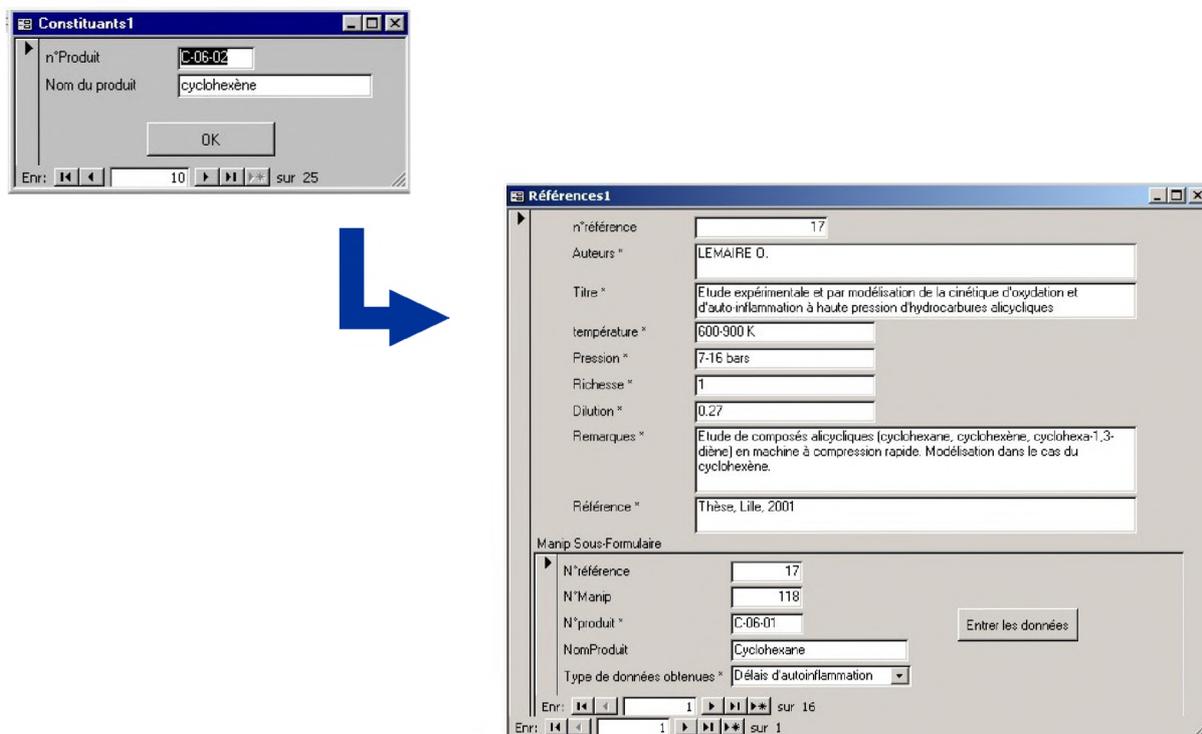


Figure A.1 : Obtention de la référence bibliographique associée au composé voulu.

Lors de la conception de cette base de données, le choix a été fait de présenter quatre types de données expérimentales d'utilité pour la formulation des carburants et la conception moteur :

a) Les délais d'auto-inflammation

Cette section concerne les délais d'auto-inflammation, qu'ils soient obtenus en tube à ondes de choc ou en machine à compression rapide. Ceux-ci sont présentés sous la forme du formulaire présenté à la figure A.2, comme une courbe d'évolution des délais en fonction de la température possédant potentiellement un coefficient négatif de température. Cette courbe est caractérisée à l'aide de trois points de cette courbe, correspondant au point de température la plus faible étudié (T_1, t_1), au point où le délai est le plus faible avant le coefficient négatif de température (T_{min}, t_{min}), et enfin le point de fin de la zone de coefficient négatif de température (T_{max}, t_{max}). Dans le cas d'une courbe sans coefficient négatif de température, seuls (T_1, t_1) et (T_{min}, t_{min}) sont indiqués. Une éventuelle corrélation permettant de calculer les délais dans le domaine paramétrique étudié peut être insérée dans les remarques.

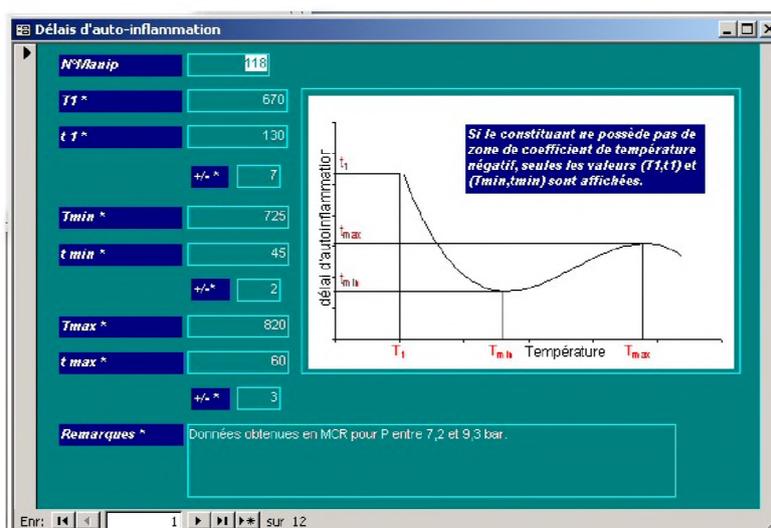


Figure A.2 : Formulaire présentant les délais d'auto-inflammation et leur évolution avec la température.

b) Les produits d'oxydation formés, et leurs quantités

Cette section concerne les éventuelles analyses chimiques effectuées. Les valeurs maximales observées pour les cinq produits principaux de l'oxydation de l'hydrocarbure sont notées, de même que les valeurs observées pour des composés ciblés comme le monoxyde de carbone, le propyne, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthane, l'acétaldéhyde, l'éthane, l'acroléine, l'éthylène, le 1,3-butadiène, l'acétylène, le benzène, le propène, et le toluène. Ces valeurs sont exprimées à l'aide d'un indice dont la formule est la suivante :

$$\text{indice} = \frac{\text{molesproduites}_i \times \text{nombredecarbones}_i}{\text{molesconsommées}_{HC} \times \text{nombredecarbones}_{HC}} \times 100$$

Le formulaire utilisé est présenté à la figure A.3.

The screenshot shows a software window titled "Intermédiaires1". At the top, there is a text box for "N°Manip" with the value "147". Below it, the formula for the index is displayed:
$$\text{indice} = \frac{\text{molesproduites}_i \times \text{nombredecarbones}_i}{\text{molesconsommées}_{HC} \times \text{nombredecarbones}_{HC}} \times 100$$
. The main part of the window is a table with the following data:

constituant	nom	indice quantitatif	autre
constituant1	cyclohexène	28	+/- 1
constituant2	hex-5-énal	10	+/- 1
constituant3	1,2-époxy-cyclohexane	3	+/- 0,1
constituant4	pentanal	2,8	+/- 0,3
constituant5	1,3-époxy-cyclohexane	2,3	+/- 0,1
CO*	1,9	+/- 0,1	
CO2*	0	+/- 0	
CH4*	0,067	+/- 0,003	
C2H6*	0	+/- 0	
C2H4*	2,9	+/- 0,1	
C2H2*	0	+/- 0	
C3H6*	0,81	+/- 0,04	
C3H4*	0	+/- 0	
Formaldéhyde*	0	+/- 0	
Acétaldéhyde*	1,3	+/- 0,1	
Acroléine*	2,8	+/- 0,3	
Buta-1,3-diène*	1,3	+/- 0,1	
Benzène*	0,7	+/- 0,04	
Toluène*	0	+/- 0	

At the bottom, there is a "Remarques*" section with the text: "Dosages effectués en MCR juste avant l'auto-inflammation. Pression au point mort haut : 7,6 bar. température de cœur : 720 K".

Figure A.3 : Formulaire présentant les produits d'oxydation de l'hydrocarbone ainsi qu'un indice quantitatif.

c) Les vitesses de propagation de flamme

Cette section présente les vitesses de propagation de flamme mesurées. La technique utilisée, et les éventuelles corrections apportées à la valeur expérimentales peuvent être exposées en annexe. Ces données sont présentées dans le formulaire visible à la figure A.4.

The screenshot shows a software window titled "Vitesse de propagation". It contains a text box for "N°Manip" with the value "0". Below it, there is a numerical input field for "Vitesse de propagation" with the value "0" and a secondary field with the value "0". At the bottom, there is a "Remarques*" section which is currently empty.

Figure A.4 : Formulaire présentant les vitesses de propagation de flamme.

d) Les données de modélisation

Cette section concerne l'existence éventuelle d'un modèle, ainsi que les données sur lequel ce modèle a été validé. Les éventuelles remarques quant à la reproduction correcte des données expérimentales sont insérées dans la section remarques. Le formulaire est présenté à la figure A.5.

N°Manip	132
Validation du modèle	Sur les délais d'auto-inflammation, les profils de pression, et les profils de concentration obtenus en MCR
Remarques	Bonne reproduction des résultats expérimentaux à part une légère surestimation des délais d'auto-inflammation au delà de 850 K, et des produits (notamment des hexadiénals) sur la fin du délai d'auto-inflammation

Figure A.5 : Formulaire présentant les données de modélisation.

IV. PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT

L'évolution de cette base de données peut se voir comme une base de données plus étendue qui regrouperait des données tout aussi utiles dans un contexte de formulation comme la courbe de distillation ou les propriétés physiques des composés. Les données présentées pourraient aussi être plus détaillées, en présentant pour chaque produit d'oxydation son profil de concentration, ou en présentant la courbe de délais d'auto-inflammation dans son intégralité. Il serait de même intéressant que la base de données soit capable d'interpoler les données afin de fournir des données dans des conditions paramétriques particulières, ou de créer des fichiers de sortie compatibles avec les logiciels de modélisation cinétique tels que CHEMKIN. Cette évolution ultérieure de la base de données ne peut être envisagée qu'en passant par un changement de format, pour passer d'un format Microsoft Access à un format plus propice à l'exploitation des données présentes dans la base, et moins limité en terme de diversité des données présentées et de sortie des données. Elle pourrait s'inscrire dans le cadre Pôle National à Implantation Régionale PNIR Carburants et Moteurs.

CARBURANTS et MOTEURS PNIR

OXYDATION, CO-OXYDATION ET AUTO-INFLAMMATION À BASSES TEMPÉRATURES
D'ALCÈNES ET AROMATIQUES TYPES.
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES INTERACTIONS AU SEIN D'UN CARBURANT-MODÈLE

RESUME

Les études de l'oxydation et de l'auto-inflammation dans l'air par compression rapide à températures basses et intermédiaires (600-1000 K) des hydrocarbures présents dans les carburants commerciaux ont été stimulées par la nécessité d'une compréhension approfondie du phénomène de cliquetis dans les moteurs à taux de compression élevé. On a ainsi reconnu que les alcanes présentent un comportement cinétique non-Arrhenius particulièrement complexe et associé à un coefficient négatif de température et une émission lumineuse de flamme froide. Par la suite, ces études se sont montrées particulièrement intéressantes pour une compréhension meilleure de l'origine et de la nature des émissions d'hydrocarbures imbrûlés par les moteurs alternatifs, et, plus récemment, pour le développement de la nouvelle technologie moteur à auto-inflammation homogène par compression. Peu de travaux ont été consacrés à l'étude d'autres constituants des carburants que les alcanes, bien que les alcènes soient présents jusqu'à 20 % et les aromatiques jusqu'à 40 %. Ce travail est consacré à l'étude cinétique de la réactivité par compression rapide d'alcènes et d'aromatiques dans l'air, à l'état pur et en mélange avec l'isooctane.

Une étude comparative détaillée de la réactivité de trois isomères de position: les 1-, 2-, et 3-hexènes a été réalisée entre 600 et 900 K, 5 et 25 bar. Des chemins réactionnels spécifiques de la double liaison sont mis en jeu, et les trois hexènes présentent chacun un poids différents des réactivités de la chaîne alkyle et de la double liaison.

Dans les mêmes conditions de température et de pression, les aromatiques et les alcènes sont moins réactifs que les alcanes, mais on a montré qu'ils sont susceptibles d'être oxydés plus rapidement lorsqu'ils se trouvent mélangés à un alcane. Trois mélanges binaires ont été étudiés : Un mélange toluène/iso-octane, un mélange 1-hexène/iso-octane, et un mélange 1-hexène/toluène. A partir de la mesure des délais d'auto-inflammation et des produits d'oxydation intermédiaires des deux composés impliqués dans les mélanges, il est apparu que deux types d'interactions existent entre les mécanismes d'oxydation, soit par le pool de petits radicaux créé par le composé le plus réactif, soit par la recombinaison de radicaux hydrocarbonés originaires des deux partenaires.

Les données collectées dans le cas des hydrocarbures purs ou en mélange binaire ont été utilisées afin d'interpréter les résultats obtenus avec un carburant-modèle représentatif de la composition des carburants commerciaux pour moteur à allumage commandé et composé d'iso-octane, de 1-hexène et de toluène.

SUMMARY

The low-temperature (600-900 K) and high-pressure (5-25 bar) oxidation and autoignition of the three position isomers of hexene, of binary mixtures of 1-hexene, toluene and iso-octane, and of a surrogate fuel composed of these three compounds were studied in motor conditions using a rapid compression machine. Autoignition delay times were measured as long as intermediate products concentrations during the delay. The results show that the oxidation chemistry of the hexenes is very dependent on the position of the double bond inside the molecule, and that strong interactions between the oxidation mechanisms of hydrocarbons in mixtures can occur. The data obtained concerning the surrogate fuel give a good insight into the behaviour of a practical gasoline after an homogeneous charge compression.